



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**APLICAÇÃO DE UM ESQUEMA DE SIMULAÇÃO E MONITORAMENTO VIA
FILTRO DE PARTICULAS NA PRODUÇÃO DE ETILENO A PARTIR DO ETANOL**

LUCIANA SOUZA FERREIRA SALARDANI

ALEGRE, ES

2017

LUCIANA SOUZA FERREIRA SALARDANI

**APLICAÇÃO DE UM ESQUEMA DE SIMULAÇÃO E MONITORAMENTO VIA
FILTRO DE PARTICULAS NA PRODUÇÃO DE ETILENO A PARTIR DO ETANOL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Engenharia Química

Linha de Pesquisa: Modelagem, Otimização e Análise de Processos

Orientador: Prof. Dr. Julio Cesar Sampaio Dutra

Coorientador: Prof. Dr. Wellington Betencurte da Silva

Alegre, ES

Fevereiro de 2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Setorial de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

S161a Salardani, Luciana Souza Ferreira, 1988-
Aplicação de um esquema de simulação e monitoramento via filtro de partículas na produção de etileno a partir do etanol / Luciana Souza Ferreira Salardani. – 2017.
93 f. : il.

Orientador: Julio Cesar Sampaio Dutra.

Coorientador: Wellington Betencurte da Silva.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Agrárias e Engenharias.

1. Bioetileno. 2. Desidratação do etanol. 3. Modelagem. 4. Método de colocação ortogonal. 5. Filtro de partículas. I. Dutra, Julio Cesar Sampaio. II. Silva, Wellington Betencurte da. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Agrárias e Engenharias. IV. Título.

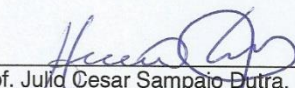
CDU: 66.0

**APLICAÇÃO DE UM ESQUEMA DE SIMULAÇÃO E MONITORAMENTO VIA
FILTRO DE PARTICULAS NA PRODUÇÃO DE ETILENO A PARTIR DO ETANOL**

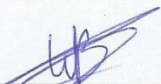
LUCIANA SOUZA FERREIRA SALARDANI

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

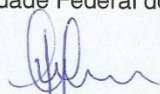
Aprovada em 13 de fevereiro de 2017.



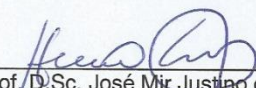
Prof. Julio Cesar Sampaio Dutra, D.Sc.
Universidade Federal do Espírito Santo



Prof. D.Sc. Wellington Betencurte da Silva
Universidade Federal do Espírito Santo



Prof. D.Sc. Fabrício Thiengo Vieira
Universidade Federal do Espírito Santo



Prof. D.Sc. José Mir Justino da Costa
Universidade Federal do Amazonas

DEDICATÓRIA

Aos meus pais e intercessores Sebastião e Maria de Fátima, ao meu esposo e melhor amigo Guido, as minhas irmãs e confidentes Lígia e Luciene e a minha amiga Dâmaris.

AGRADECIMENTOS

A *Deus*, por sempre conduzir os meus caminhos, me abençoando e me dando sabedoria para enfrentar as dificuldades, e a Nossa Senhora pela sua interseção e pelos nós desatados.

Aos meus orientadores, *Julio e Wellington*, pela orientação e conhecimentos compartilhados, por todo apoio, disponibilidade, atenção e paciência. Agradeço também pelas críticas e incentivos que me ajudaram a crescer e principalmente pela oportunidade de cursar este mestrado nesta instituição. A vocês todo meu respeito e admiração.

Aos meus pais *Maria de Fátima e Sebastião*, que me apresentaram a importância da família e o caminho da honestidade e persistência. Obrigada por todo carinho, apoio, dedicação, força, confiança e principalmente, por suas orações.

Ao meu esposo e melhor amigo *Guido*, pelo apoio incondicional em todos os momentos, principalmente nos de incerteza. Obrigada pela paciência e pela compreensão nos momentos de estresse, nos dias distantes e também nos dias juntos que o computador roubou seu lugar. Obrigada, principalmente, por todo amor e por tornar minha vida cada dia mais feliz. Sem você nenhuma conquista valeria a pena.

Às minhas irmãs, *Lígia e Luciene*, minhas confidentes e melhores amigas, vocês foram o meus maiores exemplos e incentivo nessa caminhada acadêmica. Obrigada por sempre estarem ao meu lado, me apoiando e incentivando, por serem a minha certeza de ter com quem contar. Agradeço aos meus sobrinhos *Gabriel e Heitor*, por tornarem os meus dias mais alegres e por me ensinarem uma forma incondicional de amar. Obrigada também ao meu cunhado *Amilton*, por todo apoio, carinho e por não medir esforços para me ajudar quando precisei, Deus te abençoe sempre.

Aos meus sogros *Helena e Robert*, e cunhados *Gabriela e Deivison*, por sempre estarem ao meu lado quando precisei e, principalmente, por entenderem a minha ausência nos fins de semana e feriados de estudo.

À minha grande família Souza, Ferreira e Salardani, de tios e primos que estão sempre na torcida lembrando de mim em suas orações e pensamentos positivos.

A minha querida amiga *Dâmaris*, por não permitir que eu desanimasse e no momento que eu menos esperava, você veio e me trouxe ajuda, confiança e mais que tudo, me trouxe Jesus. Aquelas palavras ainda estão comigo. Obrigada minha irmã “pretinha”.

Ao meu avô Antônio (*in memoriam*), um dos meus maiores incentivadores. Queria que soubesses que está tudo dando certo. Seu olhar e suas palavras encorajadoras ainda estão vivas em mim. Você faz muita falta.

Aos amigos do LAMCES, Hiago, Rayani, Romero e Ana Carolina, pelos dias, conhecimentos, momentos, angustias, alegrias e principalmente pela “hora do doce” divididos nesses dois anos de estudo e pesquisa.

As minhas amigas, que mesmo longe estão sempre por perto: *Natalia, Raísa e Mariana*. Me fazem muita falta.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Tecnologia-CNPq pela manutenção do suporte financeiro durante o desenvolvimento deste trabalho.

E a todos aqueles que não foram citados aqui, mas que de alguma forma estiveram presentes nesta etapa da minha vida e contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

SALARDANI, Luciana Souza Ferreira. **Aplicação de um esquema de simulação e monitoramento via filtro de partículas da produção de etileno partir do etanol.** 2017. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, ES. Orientador: Julio Cesar Sampaio Dutra. Coorientador: Wellington Betencurte da Silva.

O presente trabalho discute sobre a modelagem matemática, simulação numérica e o problema de monitoramento baseado em filtro de partículas usando medidas de temperatura em um único ponto para o processo de produção de etileno verde a partir da desidratação catalítica de etanol. Com a escassez de recursos naturais, tem sido incentivado o uso de fontes sustentáveis, como a biomassa, no lugar de derivados do petróleo. Por exemplo, o etileno demandado pela indústria de termoplásticos pode ser obtido da desidratação catalítica do etanol, que gera então o etileno verde ou bioetileno. A maioria dos trabalhos publicados a respeito desse processo refere-se apenas à síntese de catalisadores, mecanismo e cinética e não foram encontrados trabalhos considerando a ferramenta de estimação bayesiana. Dessa forma, a principal contribuição deste trabalho é a proposta de um esquema de estimação composto por um problema direto para a simulação de processo e geração de pseudo-medidas, e por um problema inverso para a estimação das variáveis de interesse por meio do filtro de partículas. As simulações numéricas permitiram compreender o processo e localizar a melhor posição para o sensor de temperatura no reator. A partir de medições de temperatura, a ferramenta inferencial proposta estima as variáveis de estado latentes e as perturbações não medidas usando o algoritmo de Amostragem e Reamostragem por Importância Sequencial (SIR). O desempenho do filtro é investigado de acordo com o número de partículas e o critério de redução total do erro (TER). Pode-se observar que os resultados da simulação numérica estão de acordo com a literatura e que o esquema de monitoramento proposto foi capaz de estimar satisfatoriamente as variáveis de processo e a perturbação.

Palavras-chave: bioetileno, desidratação do etanol, modelagem, colocação ortogonal, filtro de partículas.

ABSTRACT

SALARDANI, Luciana Souza Ferreira. **Application of a simulation and estimation scheme through particle filter for ethylene production from ethanol**. 2017. Dissertation of Master degree in Chemical Engineering – Federal University of Espírito Santo, Alegre, ES. Adviser: Julio Cesar Sampaio Dutra. Co-adviser: Wellington Betencurte da Silva.

The present work discusses about the mathematical modeling, numerical simulation and the monitoring problem based on particle filter using single-point temperature measurements for the green ethylene production process from the catalytic dehydration of ethanol. With the scarcity of natural resources, the use of sustainable sources such as biomass instead of petroleum derivatives has been encouraged. For example, the ethylene required by the thermoplastics industry can be obtained from the catalytic dehydration of ethanol, which then generates green ethylene or bioethylene. Most of the published works about this process refer only to the synthesis of catalysts, mechanism and kinetics and no one were found considering the Bayesian estimation tool. Thus, the main contribution of this work is the proposal of an estimation scheme composed of a direct problem for the process simulation and generation of pseudo-measures, and by an inverse problem for the estimation of the interest variables by means of the particles filter. The numerical simulations allowed to understand the process and to locate the best position for the temperature sensor in the reactor. From the measurements of temperature, the proposed inferential tool estimates the latency variables and the unmeasured perturbations using the Sampling Importance Re-sampling Filter (SIR) algorithm. The filter performance is investigated according to the number of particles and the total error reduction (TER) criterion. It can be observed that the results of the numerical simulation are in agreement with the literature and that the proposed monitoring scheme was able to satisfactorily estimate the process variables and the disturbance.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 2.1. Mapa das áreas de cultivo de cana-de-açúcar no Brasil. Fonte: BRASKEM, 2011	20
Figura 2.2. Diagrama simplificado do processo de obtenção de etileno a partir do etanol. Fonte: Jernberg, 2015. Modificado pelo autor (2016)	25
Figura 2.3. O RMSE da concentração para diferentes pontos de colocação. Fonte: Pacharu, Gudi; Patwardhan, (2012). Modificado pelo autor (2016)	36
Figura 2.4. O RMSE da temperatura para diferentes pontos de colocação. Fonte: Pacharu, Gudi; Patwardhan, (2012). Modificado pelo autor (2016)	36
Figura 3.1. Distribuição dos pontos de colocação. Fonte: próprio autor	41
Figura 3.2. Processo de Reamostragem Fonte: COSTA,2015	49
Figura 4.1. Representação do Esquema de Monitoramento proposto usando Filtro SIR para a desidratação catalítica do etanol em reator de leito fixo	66
Figura 5.1. Perfil estacionário das frações molares ao longo do reator de etanol, eteno, água e etoxietano	70
Figura 5.2. Perfil estacionário das frações molares ao longo do reator de etanol, hidrogênio e butenos	71
Figura 5.3. Perfil estacionário da Temperatura do Reator	72
Figura 5.4 - Efeito da velocidade de alimentação ($v_f = 0.1, 0.3, 0.6, 0.8, 1.0$ m/s) (a) no perfil de temperatura espacial do reator e (b) na Seletividade para Eteno e Conversão de Etanol	74
Figura 5.5. Efeito da temperatura de alimentação da camisa ($T_{vf} = 380, 390, 400, 410, 420$ °C) (a) no perfil de temperatura espacial do reator e (b) na Seletividade de Etileno.	76
Figura 5.6. Efeito da concentração de alimentação do Etanol (56, 66, 76, 86, 96 wt.%) (a) no perfil de temperatura espacial do reator e (b) na Seletividade de Eteno e Conversão de Etanol	77
Figura 5.7. Perfil de Temperatura ao longo do tempo em alguns pontos do reator (Pt: posição espacial do reator).	78
Figura 5.8. Perfil Dinâmico dos valores estimados para (a) Temperatura do Reator, (b) Temperatura da Camisa e (c) Fração Molar de alimentação do etanol	81
Figura 5.9. Perfil Espacial do valor estimado para (a) Temperatura do Reator e (b) fração molar de etanol	82

LISTAS DE TABELAS

Tabela 4. 1 - Notação de Referência das espécies químicas	52
Tabela 4. 2 - Equações Constitutivas	57
Tabela 4. 3 - Parâmetros estruturais do reator	57
Tabela 4. 4 - Parâmetros Operacionais do Processo	58
Tabela 4. 5 - Parâmetros Cinéticos da Reação	58
Tabela 4. 6 - Parâmetros Fluidodinâmicos do Reator	59
Tabela 4. 7 - Parâmetros Adimensionais	61
Tabela 5.1 - Análise da convergência de malha considerando valores residuais, razão de temperatura e tempo de simulação	69
Tabela 5.2 - Comparação da Conversão e Seletividade com os dados da literatura	72
Tabela 5.3 - Resultados do desempenho do filtro.....	79

Sumário

1	INTRODUÇÃO	14
1.1.	Apresentação	14
1.2.	Objetivos	17
1.3.	Trabalhos Preliminares	17
2.	REVISÃO DE LITERATURA	19
2.1	Etileno – Análise Econômica	19
2.2	Desidratação Catalítica do Etanol	21
2.2.1	<i>Reações da produção de eteno a partir do etanol e aspectos catalíticos</i>	<i>22</i>
2.2.2	<i>Descrição do Processo</i>	<i>24</i>
2.3	Modelagem do Processo de Desidratação Catalítica de Etanol para produção de Eteno	26
2.3.1	<i>Modelagem Cinética</i>	<i>26</i>
2.3.2	<i>Modelagem do reator de leito fixo</i>	<i>29</i>
2.4	Estimação de estado em Reator de Leito Fixo	33
2.5	Comentários Finais	36
3.	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	38
3.1	Método da Colocação Ortogonal	38
3.1.1	<i>Fundamentação do Método</i>	<i>39</i>
3.2	Estimativa de Estado	45
3.2.1	<i>Formulação do Problema de Estimativa de Estado</i>	<i>46</i>
3.2.2	<i>Método de Solução por Filtro de Partículas</i>	<i>47</i>
3.3	Comentários Finais	50
4.	METODOLOGIA	51
4.1.	Modelagem do Processo	51
4.1.1.	<i>Modelo Cinético</i>	<i>51</i>
4.1.2.	<i>Modelo do Reator de Leito Fixo</i>	<i>53</i>
4.1.3.	<i>Parâmetros do Processo</i>	<i>57</i>
4.2.	Simulação do Processo	59
4.2.1.	<i>Adimensionamento do Modelo</i>	<i>59</i>
4.2.2.	<i>Aplicação do método da colocação ortogonal</i>	<i>61</i>
4.3.	Monitoramento do Processo	64

4.4.	Comentários Finais	67
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	68
5.1.	Modelagem e Simulação.....	69
5.1.1.	<i>Convergência de Malha</i>	69
5.1.2.	<i>Análise de Consistência do Modelo</i>	70
5.1.3.	<i>Análise de influência dos parâmetros.....</i>	73
5.1.4.	<i>Localização do sensor de temperatura</i>	77
5.2.	Problema de Estimação.....	78
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	83
6.1.	Conclusões.....	83
6.2.	Sugestão Para Trabalhos Futuros	84
7	REFERENCIAS	86

1 INTRODUÇÃO

Resumo: Neste capítulo, é apresentada uma breve introdução sobre o trabalho proposto, incluindo a apresentação do tema e os objetivos principais, de modo a exhibir um panorama deste projeto.

1.1. Apresentação

O etileno é o composto orgânico mais amplamente produzido na indústria química. Com uma produção superior a 140 milhões de toneladas por ano, o etileno é utilizado para a produção de cerca de metade de todos os plásticos, como o polietileno (PE) e de produtos químicos surfactantes, tais como óxido de etileno ou de etileno-glicol. A previsão é que a procura de etileno continue a subir, particularmente nas economias emergentes (IRENA, 2013).

A principal forma de obtenção industrial do etileno se dá pelo craqueamento de hidrocarbonetos. Porém, nos últimos anos, a crescente busca por fontes renováveis e a limitação no campo do petróleo têm estimulado a busca por tecnologias renováveis. Isto visa atender a uma demanda crescente de produtos que sejam menos impactantes ao ambiente (SHENG *et al.*, 2013).

Destaca-se, dentre as tecnologias renováveis, o processo de desidratação catalítica de etanol para a produção de etileno, que então recebe o nome estratégico de etileno verde ou bioetileno para imprimir a ideia de sustentabilidade. Para este fim, o etanol empregado normalmente é derivado da produção agrícola da cana-de-açúcar e do milho. Associado a isto, devido à grande oferta de álcool derivado da cana-de-açúcar no mercado de combustíveis, pode-se enfatizar que o Brasil possui potencialidade para a fabricação de etileno verde (BROEREN, 2013).

Até o momento, Brasil e Índia são os países onde essa tecnologia sustentável já está implantada, com cerca de 0,3% da capacidade global de etileno. No entanto, o mercado global de produção de biopolímeros está crescendo rapidamente e várias fábricas estão em construção ou planejadas (IRENA, 2015). Especificamente no Brasil, o bioetileno, produzido a partir do etanol, começou a ser produzido pela Braskem em 2010 e é utilizado como matéria-prima para a produção de polietileno

verde (BRASKEM, 2011). Atualmente, a Braskem é a maior produtora de biopolímeros no mundo, com capacidade anual de 200 mil toneladas de plástico verde (BRASKEM, 2015).

A produção do etileno via desidratação do etanol é um processo fortemente endotérmico e é conduzido na fase vapor em reatores de leito fixo ou leito fluidizado sobre catalisadores ácidos. Dependendo do catalisador utilizado, a reação de desidratação do etanol ocorre na faixa de temperaturas entre 240°C e 450°C (KAGYRMANOVA *et al.*, 2011).

É amplamente relatado na literatura, que em condições reacionais de baixas temperaturas, a produção de éter dietílico é predominante e em elevadas temperaturas a formação de etileno é favorecida (MATACHOWSKI *et al.*, 2012; PHUNG *et al.*, 2015, PHUNG; BUSCA, 2015; SHENG *et al.*, 2013; ZHANG e YU, 2013). Outros fatores que podem também afetar a seletividade do etileno são a formação de hidrocarbonetos pelas reações secundárias e a desativação do catalisador pelo coque, que é formado no processo de desidratação, devido principalmente à polimerização de etileno (JERNBERG *et al.*, 2015). Para temperaturas excessivamente elevadas, a quantidade de subprodutos e de coque é aumentada (MOULIJN; MAKKEE; DIEPEN, 2013). Este fato faz com que a avaliação das reações principais e secundárias presentes nos reatores de desidratação do etanol, bem como das condições operacionais, sejam fundamentais para a compreensão deste processo. Desta forma, é notável a importância dos estudos de modelagem e simulação para se ter um melhor entendimento do processo, possibilitando a predição das melhores condições operacionais (MAIA *et al.*, 2016).

Na literatura, existem muitos trabalhos relacionados com a concepção de catalisadores para a reação de desidratação do etanol, capazes de prover elevada produção de etileno, bem como a estabilidade da reação (CHEN *et al.*, 2010; CHINNIYOMPHANICH; WONGWANICH SIN; JITKARNKA., 2016; PHUNG; BUSCA, 2015; RAMESH *et al.*, 2012; SHENG *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2008). Além disso, inúmeros trabalhos têm sido publicados sobre o mecanismo e estudos cinéticos do processo de desidratação do etanol (DEWILDE *et al.*, 2013; KAGYRMANOVA *et al.*, 2011; OSMARI, 2015; OUYANG *et al.*, 2009;). No entanto, são poucos os trabalhos encontrados que tratam da modelagem, simulação e estimação de parâmetros para este sistema (MAIA *et al.*, 2016).

Outro ponto importante em muitas aplicações industriais é o monitoramento contínuo em tempo real do processo para determinar as condições do sistema físico, registrando informações, reconhecendo e indicando anomalias em seu comportamento (ISERMANN; BALLÉ, 1997). A implementação bem-sucedida de monitoramento avançado depende da representatividade dos modelos de processo identificados, bem como da precisão e confiabilidade das medições (QIN; BADGWELL, 2000). No entanto, as medições de qualidade no processo são restringidas por técnicas de medição inadequadas ou pela baixa confiabilidade dos instrumentos de medição (KHATIBISEPEHR; HUANG; KHARE, 2013).

Entre as técnicas de observação, a estimação do estado pode ser considerada um excelente problema de filtragem dentro da estrutura bayesiana para reduzir o ruído de medição (CHEN; MORRIS; MARTIN, 2005). Para os sistemas linear e gaussiano, o filtro de Kalman (KF) (JAZWINSKI, 1970) é uma ótima solução para o problema da estimação. No entanto, quando o sistema é não-linear e não gaussiano, como a grande maioria dos processos químicos, a ferramenta de estimativa mais utilizada em linha é o Filtro de Partículas (PF) (NISHIDA, 2015).

O Filtro de Partículas é um método numérico para estimativa de estado sequencial que aplica o método de Monte Carlo Sequencial (MCS) para estimar a distribuição a posteriori do estado evolutivo por um conjunto de partículas e seus pesos correspondentes (HANACHI, 2016). Embora o uso de filtros de partículas tenha se tornado bastante popular, a aplicação destes em processos químicos é ainda muito recente (SHENOY *et al.*, 2013). Até o presente momento, para o processo de desidratação catalítica de etanol e para o processo em reatores de leito fixo, nenhum trabalho considerando o método de MCS foi encontrado na literatura.

Com base nos parágrafos anteriores, ao contrário da maioria dos trabalhos que dizem respeito à síntese de catalisadores, mecanismo e cinética para a desidratação do etanol, o presente Projeto de Dissertação consiste na análise da modelagem e simulação numérica da desidratação catalítica do etanol para a produção de etileno verde, considerando os balanços distribuídos de material e energia em um reator de leito fixo e no monitoramento do processo usando medições de temperatura em um único ponto para estimar variáveis de estado latentes e distúrbios não medidos através de um método MCS usando o filtro de partículas com o algoritmo de Amostragem e Reamostragem por Importância Sequencial - *Sequential Importance Resampling* (SIR).

1.2. Objetivos

O principal propósito desse projeto é a simulação e o monitoramento do processo de produção de etileno verde a partir da desidratação do etanol. Dentro desse escopo, os seguintes objetivos específicos devem ser satisfeitos:

- Simulação Dinâmica do modelo de um reator de leito fixo utilizando o Método da Linhas considerando o Método da Colocação Ortogonal para aproximação da variável espacial;
- Estudo da Convergência de Malha para o refinamento da malha espacial;
- Análise da Consistência do Modelo pela modificação de parâmetros importantes e comparação com os resultados anteriores disponíveis na literatura;
- Identificação do melhor posicionamento do sensor de temperatura para o problema de estimação
- Estimativa do perfil de temperatura e concentração utilizando o Filtro SIR, a partir de medidas de temperatura em um ponto específico do reator e da camisa de aquecimento.
- Análise do desempenho do filtro pelo critério *Total Error Reduction* (TER)

Um cenário de investigações teórico-computacionais é explorado nesta Dissertação, cuja apresentação é estruturada nos seguintes capítulos: Revisão Bibliográfica, Fundamentos Teóricos, Metodologia, Resultados e Discussões, Conclusão e Referências.

1.3. Trabalhos Preliminares

Esta pesquisa de dissertação foi desenvolvida no grupo de pesquisa em Métodos Computacionais, Controle e Estimação (LAMCES), no Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da UFES. Este grupo tem se dedicado à avaliação de estratégias de estimação com filtro de partículas e de controle de processo, bem como a aplicação de métodos numéricos para solução de problemas típicos de Engenharia, como escoamento em dutos de petróleo, fragmentação e classificação de minérios e operação de reatores químicos.

As disciplinas bases para o desenvolvimento desta dissertação de mestrado, gerou trabalho preliminar em que um esquema para estimação de parâmetros e da variável de estado, utilizando o filtro de partículas, foi inicialmente testado para o processo de Hidroformilação. Os resultados obtidos foram descritos no artigo apresentado no XIX Encontro Nacional de Modelagem Computacional, em João Pessoa (SALARDANI *et al.*, 2016).

O estudo a respeito da produção de etileno a partir da desidratação catalítica do etanol, que culminou nesta dissertação de mestrado, originou um trabalho prévio da aplicação do método da colocação ortogonal ao processo de desidratação do etanol em reator de leito fixo, os resultados obtidos foram descritos no artigo também apresentado no XIX Encontro Nacional de Modelagem Computacional, em João Pessoa (MIRANDA *et al.*, 2016). E Finalmente, o esquema de simulação e estimação foi aplicado ao processo de desidratação catalítica do etanol para produção de etileno verde, gerando o artigo “Simulation and particle filter based monitoring scheme applied to green ethylene production from catalytic dehydration of ethanol” em fase de submissão para uma importante revista internacional.

2. REVISÃO DE LITERATURA

Resumo: Neste capítulo, apresenta-se uma revisão da literatura sobre o contexto no qual está inserida a desidratação catalítica do etanol. São discutidos os aspectos econômicos, histórico, estudos sobre os diferentes catalisadores, estudo sobre a modelagem, simulação e estimação de estado.

2.1 Etileno – Análise Econômica

O etileno, também chamado de eteno, é o composto orgânico mais simples da família das olefinas, com fórmula C_2H_4 e ligação dupla entre os átomos de carbono. Esse composto é o principal e mais importante produto de primeira geração das petroquímicas, de forma que a comparação mundial dessas indústrias é referenciada pela capacidade de produção de etileno (DIEESE, 2015). É utilizado, como intermediário químico para produção de 75% dos petroquímicos, tais como o polietileno, óxido de etileno, dicloroetano, acetaldeído, etilbenzeno, etc (ZHANG; YU, 2013).

A capacidade atual de produção de etileno no Brasil é cerca de 4,7 milhões de toneladas anuais e está concentrada em quatro polos petroquímicos: Grupo Braskem, localizada no polo de Camaçari, na Bahia; RIOPOL, no polo gás-químico do Rio de Janeiro; Petroquímica União-PQU, no polo de São Paulo; e COPESUL/BRASKEM, no polo de Triunfo, no Rio Grande do Sul (EPE, 2015).

A principal forma de obtenção do etileno se dá pelo craqueamento de hidrocarbonetos (CHEN *et al.*, 2007). No entanto, nos últimos anos, devido à crescente demanda de energia, à escassez de recursos naturais e às exigências das leis ambientais, a utilização da biomassa como matéria-prima tornou-se uma alternativa atraente para a produção de bioetileno (SUN; WANG, 2014). Pode-se afirmar que o principal fator na demanda de bioetileno é a diminuição das emissões de gases de efeito estufa (GEE) e a dependência da indústria química em relação aos combustíveis fósseis (IRENA, 2013). Além disso, pode-se observar também que o polietileno produzido do monômero bioetileno, quando comparado ao produzido a partir de matéria-prima

fóssil, apresenta as mesmas características químicas. Isto permite a reciclagem e processamento junto com os polímeros convencionais nas instalações industriais já existentes (MORSCHBACKER, 2009).

O bioetileno pode ser produzido a partir de etanol, que é um biocombustível líquido amplamente utilizado no setor de transportes, com uma produção anual de cerca de 100 bilhões de litros. Atualmente, os Estados Unidos, com o milho, e o Brasil, com a cana-de-açúcar, são os maiores produtores de etanol, representando, respectivamente, 63% e 24% da produção global. No Brasil, a produção de bioetileno já é economicamente competitiva devido à ampla disponibilidade de matéria-prima (cana-de-açúcar), experiência na produção de etanol e aumento dos preços do petróleo (IRENA, 2013).

A cana-de-açúcar foi introduzida no Brasil no período colonial e se transformou em uma das principais culturas da economia brasileira. Líder mundial da produção de etanol e açúcar, o Brasil conquista, cada vez mais, o mercado externo com o uso de biocombustíveis como alternativa energética. A cana-de-açúcar é produzida principalmente nos estados do Centro-Sul do País, sendo 60% no Estado de São Paulo. Para garantir que a cultura da cana-de-açúcar não ameace a áreas de preservação da biodiversidade, o programa Zoneamento Agroecológico da Cana-de-Açúcar (ZAEcana) limitou as áreas propícias ao plantio da cultura considerando tipos de clima, solo, biomas, declínio do terreno, necessidade de irrigação, entre outras características (Figura 2.1) (BRASKEM, 2011; MINISTÉRIO DA AGRICULTURA).

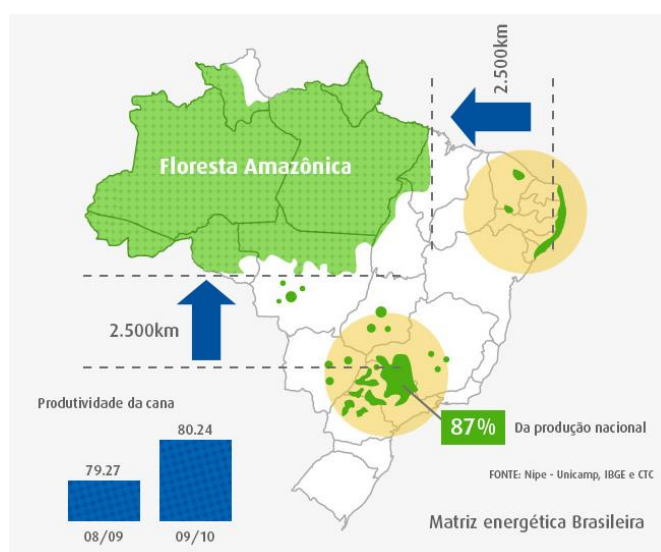


Figura 2.1 - Mapa das áreas de cultivo de cana-de-açúcar no Brasil. Fonte: BRASKEM, 2011

No Brasil, muitas empresas do setor petroquímico têm estabelecido estratégias com relação ao emprego do etanol como matéria prima. Em 2010, a Braskem iniciou a produção de um polietileno a partir do etanol, chamado de “Polietileno Verde”. A principal vantagem do polietileno verde é que ele possui as mesmas propriedades da sua versão fóssil e pode ser reciclado juntamente com os polímeros convencionais nos equipamentos já existentes nas indústrias plásticas.

Uma característica importante desse biopolímero é a pegada de carbono (ou *carbon footprint*): enquanto 1 ton de polietileno petroquímico emite 2,1 kg CO₂eq/kg de PE produzido, 1 ton de PE verde captura 2,4 kg CO₂ eq/kg de PE verde produzido. Características como estas têm despertado o interesse de grandes companhias internacionais pelo PE verde, resultando no desenvolvimento acelerado desse mercado e inovadoras aplicações desses polímeros em embalagens de alimentos, bebidas e cosméticos. (CARMO; BELLOLI; MORSCHBACKER, 2012).

Dentre as formas de produção do bioetileno a partir do etanol, destacam-se a oxidação seletiva e a desidratação catalítica. No entanto, o processo de oxidação seletiva utiliza catalisadores a base de vanádio, que apresentam rápida desativação elevando o custo operacional do processo (MAIA *et al.*, 2016). Dessa forma, a obtenção do etileno por desidratação catalítica do etanol ganha destaque, uma vez que o etanol pode ser facilmente obtido da biomassa, como a cana-de-açúcar e o milho, e uso da alumina como catalisador proporciona maior estabilidade à desativação, além de um baixo custo.

2.2 Desidratação Catalítica do Etanol

A tecnologia de transformação do etanol em etileno foi desenvolvida no Brasil nos anos 60 pelo Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Petrobrás – CENPES. Nos dez anos seguintes, foram instaladas as primeiras plantas de transformação de etanol em etileno pela Petrobrás e Salgema. Em 1970, o desenvolvimento dessas unidades foi acelerado em virtude da crise do Petróleo, o que resultou no desenvolvimento de patentes brasileiras nos anos 80 (MARQUES, 2010).

No entanto, a crescente disponibilidade de etileno a partir da pirólise de hidrocarbonetos levou a desaceleração do desenvolvimento das plantas de

desidratação catalítica de etanol até que, em 1992, a última planta etanol-para-eteno foi fechada no Brasil (LIMA, 2010)

Com a recente retomada do mercado de álcool combustível, redução do custo de produção e a preocupação em reduzir os impactos ambientais associados aos produtos petroquímicos, o processo de desidratação do etanol tem atraído interesses novamente. No Brasil, a Braskem já opera uma planta de polietilenos produzidos a partir do etanol e a Dow e Mutsui anunciaram uma parceria na construção de uma planta integrada para produção de biopolímeros (ÚNICA, 2011).

2.2.1 Reações da produção de eteno a partir do etanol e aspectos catalíticos

Duas reações podem ocorrer em paralelo durante a desidratação do etanol, segundo YU *et al.* (2010):



A primeira reação (principal) é uma reação endotérmica reversível e descreve a desidratação intramolecular do etanol a etileno. Por outro lado, a segunda reação, é uma reação exotérmica reversível e descreve a desidratação intermolecular do etanol a éter dietílico. Dependendo das condições experimentais, como temperatura, pressão e tipo de catalisador, a desidratação catalítica do etanol pode favorecer a formação de éter dietílico e/ou etileno. Como relatado em muitos estudos na literatura, baixas temperaturas favorecem a formação de éter dietílico e em elevadas temperaturas já predomina a formação de etileno (PHUNG *et al.*, 2015). Uma vez que o tipo de catalisador e a acidez tem forte influência na seletividade desta reação, muitos catalisadores ácidos têm sido estudados para a desidratação do etanol, dentre os principais há a alumina, com alta seletividade para o etileno, a zeólita e a sílica (CHINNIYOMPHANICH; WONGWANICH SIN; JITKARNKA, 2016).

Chen *et al.* (2010) estudaram a desidratação de etanol empregando catalisadores SAPOs-11 e SAPO-34s modificados (MnAPSO-11, ZnAPSO-11, MnAPSO-34 e ZnAPSO-34). A introdução de Mn^{2+} e de Zn^{2+} na estrutura de SAPO-11 diminuiu a

conversão de etanol bem com a seletividade a etileno. No entanto, a introdução de Mn^{2+} e de Zn^{2+} na estrutura de SAPO-34 aumentou a conversão de etanol e a seletividade do etileno. Vale destacar que o catalisador de SAPO-34 modificado com Mn^{2+} apresentou uma maior atividade do que o modificado com Zn^{2+} . Através da dessorção de amônia a temperatura programada, os autores verificaram que os catalisadores MnAPSO-34 e ZnAPSO-34 apresentaram maior temperatura de dessorção dos sítios ácidos fracos e fortes e apresentavam sítios ácidos mais fracos do que a SAPO-34. Esta diferença na acidez era a responsável pelo melhor desempenho dos catalisadores modificados.

Sousa *et al.* (2010) testaram três tipos diferentes de peneiras moleculares com diferentes características ácidas e estruturais (HZSM-5, HFER e SAPO-34). Os autores concluíram que a estrutura porosa exerce um papel importante na seletividade da reação. A presença de canais e cavidades com aberturas formadas por anéis com oito membros, como o SAPO-34, gera impedimento estérico e difusional, dificultando a formação de compostos com maior número de átomos de carbono, aumentando consideravelmente a seletividade à etileno.

Sheng *et al.* (2013) avaliaram o efeito do tratamento com vapor no desenvolvimento de mesoporosidade no catalisador comercial HZSM-5 e na estabilidade catalítica da reação de desidratação de etanol ao etileno. Os testes catalíticos para desidratação do etanol revelaram que o catalisador tratado com vapor exibiu boa resistência ao coque comparado com o HZSM-5 original. Os novos mesoporos, formados do tratamento com vapor, podem acomodar parte da deposição de coque, liberando assim os microporos ativos existentes. Assim, a melhoria na estabilidade catalítica não se limita simplesmente às propriedades ácidas do catalisador, mas também correspondem à estrutura de poros.

Phung e Busca (2015) empregaram catalisadores de sílica-alumina preparados por diferentes procedimentos e os resultados mostraram que, para mesma temperatura e conversão de etanol, a seletividade éter dietil/etileno depende da natureza do sítio ativo do catalisador. Sítios ácidos de Lewis rodeados por alumina são mais seletivos para produção de etileno enquanto que ácidos de Lewis rodeados por sílica são mais seletivos para éter dietílico. Os autores mostraram também que a síntese do éter dietílico do etanol ocorre pela reação do grupo etóxi com a molécula de etanol não dissociada ativa.

Phung *et al.* (2015) investigaram a viabilidade da desidratação do etanol a eteno na presença de diferentes catalisadores sólidos ácidos de Bronsted e Lewis, tais como zeólitas (H-FER, H-MOR, H-BEA, H-Y, H-USY), sílica-alumina e alumina. As zeólitas protonadas apresentaram maior atividade para conversão do etanol a etileno e a éter dietílico. Dentre as zeólitas protonadas, o H-MOR apresentou seletividade para etileno mesmo em baixas conversões do etanol (condições que favorecem a produção de éter dietílico). Máxima produção de éter dietílico foi obtida para H-MFI(50) e H-BEA (>70%) em temperaturas moderadas (453-473K). Para temperaturas por volta de 523K, o H-FER forneceu a melhor seletividade para etileno (~99%). Para todos os catalisadores, a seletividade do éter dietílico foi favorecida em baixas e moderadas temperaturas e em baixas conversões do etanol; por outro lado, para altas temperaturas e alta conversão de etanol, a formação de etileno foi predominante.

2.2.2 Descrição do Processo

A reação de desidratação catalítica do etanol é realizada em fase vapor, geralmente na presença de catalisadores sólidos, por meio de reatores de leito fixo ou fluidizado. Para reatores de leito fixo, o processo pode ser isotérmico ou adiabático, enquanto que para reatores de leito fluidizado, normalmente, as condições de operação são adiabáticas (MORSCHBACKER, 2009).

O processo de desidratação do etanol pode ser dividido em duas partes: (1) a reação de desidratação do etanol; e (2) a purificação do efluente para obtenção de um etileno de alta pureza. Na reação de desidratação, a matéria prima passa por um processo de pré-aquecimento para sua total evaporação e, em seguida, flui até o reator de leito fixo para geração de etileno bruto. Na purificação, o efluente do reator passar por torres de destilação para uma sobrecarga de calor e consequente purificação dos produtos. O diagrama do processo é mostrado na Figura 2.2. (JERNBERG, 2015).

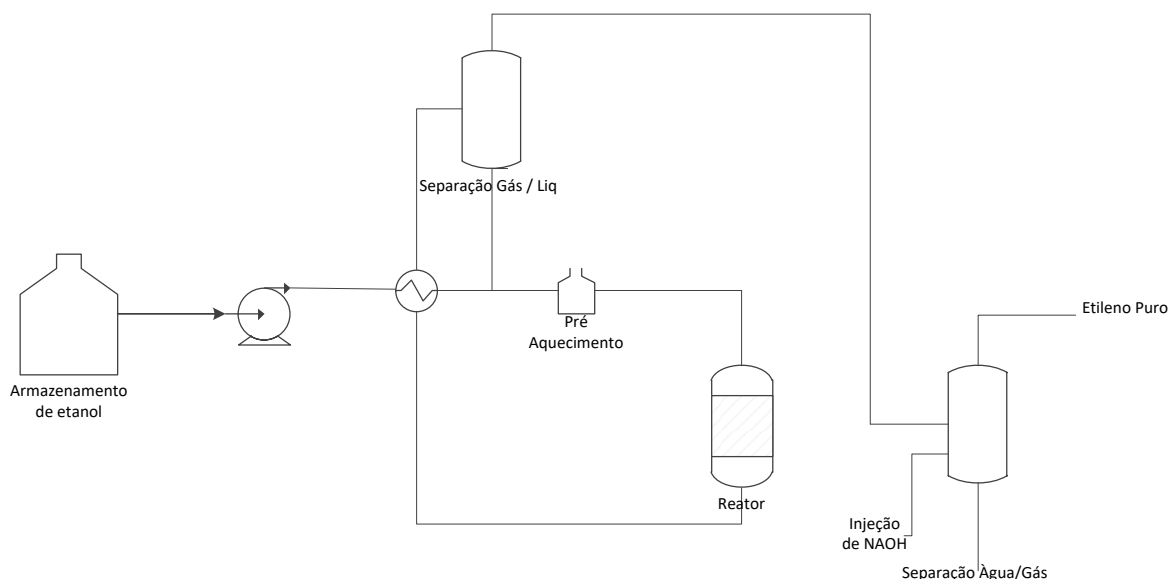


Figura 2.2 - Diagrama simplificado do processo de obtenção de etileno a partir do etanol. Fonte: Jernberg, 2015. Modificado pelo autor (2016)

A reação de desidratação do etanol é caracterizada por ser uma reação endotérmica que absorve aproximadamente 390 cal/g de etileno formado e tem como principais parâmetros influenciadores do processo o catalisador, a temperatura, o tempo de residência, e a velocidade espacial (MORSCHBACKER, 2009).

Segundo Hill (1977), para reações ocorrendo em condições de temperatura extremamente altas ou altas pressões e empregando catalisadores sólidos, as considerações econômicas impõem que o processo somente se torne rentável quando for empregado um reator de leito fixo. Esse tipo de reator, consiste, geralmente, em um tubo cilíndrico preenchido por partículas de catalisador de tamanho uniforme que são arranjadas aleatoriamente e mantidas de forma compacta e imóvel. É empregado na indústria química de uma forma muito mais ampla e preferencial quando comparado aos outros tipos de reatores (FROMENT e BISCHOFF, 1990).

Diferentes configurações e modos de operação aliados à disponibilidade de novas ferramentas matemáticas, ao aumento constante no poder computacional e ao desenvolvimento de novas técnicas experimentais têm conduzido os pesquisadores à exploração extensiva do projeto e do desempenho dos reatores de leito fixo tanto no regime estacionário quanto no dinâmico (MORAES, 2005). Porém, no que diz respeito a modelagem simulação de reatores de leito fixo para desidratação do etanol a etileno, poucos trabalhos são encontrados na literatura.

2.3 Modelagem do Processo de Desidratação Catalítica de Etanol para produção de Eteno

Um modelo é composto por uma equação, ou conjunto de equações, que são uma aproximação do processo real. Portanto, ele não incorpora todas as características, macroscópicas e microscópicas, do processo real. Deve-se então buscar um equilíbrio entre o custo de se ter o modelo, isto é, o tempo e esforços requeridos para obtê-lo e verificá-lo, e o nível de detalhes do mesmo, bem como os benefícios esperados de sua aplicação. Mas, geralmente, o propósito de um modelo determina seu grau de exatidão (GARCIA, 2005).

De acordo com o tipo de equação usada na formulação do processo, os modelos matemáticos podem ser classificados como: Estacionário ou Dinâmico, Linear ou Não-Linear, Monovariável ou Multivariável, Paramétrico ou Não-Paramétrico, Invariante no Tempo ou Variante no Tempo, Contínuos ou Discretos, Parâmetros concentrados ou Parâmetros Distribuídos, Determinístico ou Estocástico, entre outras classificações (BEQUETTE, 2002).

2.3.1 Modelagem Cinética

A modelagem cinética de um reator depende das reações químicas que nele ocorrem e das expressões cinéticas das reações relevantes ao processo em foco. Estas expressões indicam como a velocidade da reação depende das concentrações das espécies envolvidas, e constituem o que se chama “modelo cinético” ou “equação da taxa” (ALMQUIST *et al.*, 2014).

O modelo cinético descreve de forma aproximada a realidade do experimento e permite explicar eventos passados e prever de alguma forma o comportamento do sistema em condições experimentais ainda não realizadas (FOGLER, 2002).

Dentre os modelos cinéticos disponíveis na literatura para desidratação do etanol, utilizando alumina como catalisador, alguns são descritos a seguir.

Aquino (1989) propôs um modelo cinético para a reação de desidratação do etanol utilizando catalisador de alumina, considerando a formação de etileno e etoxietano. As equações da taxa foram deduzidas a partir do mecanismo proposto por Cobo

(1985), que sugeriu a formação do etóxido na superfície com o envolvimento de um sítio de natureza ácida e um sítio de natureza básica. Nas expressões do modelo encontrado pelo autor (Equações 2.3 e 2.4), y_i são as frações molares para a espécie química i , k_1 e k_2 , m e n são parâmetros do modelo e K a constante de equilíbrio.

$$R_1 = \frac{k_1 \cdot y_{C_2H_5OH} \left(1 - \frac{y_{C_4H_{10}O} \cdot y_{H_2O}}{K \cdot y_{C_2H_5OH}^2} \right)}{(y_{C_2H_5OH} + m \cdot y_{C_4H_{10}O} + n \cdot y_{H_2O})^2} \quad (2.3)$$

$$R_2 = \frac{k_2 \cdot y_{C_2H_5OH} \sqrt{y_{H_2O}}}{(y_{C_2H_5OH} + m \cdot y_{C_4H_{10}O} + n \cdot y_{H_2O})^2} \quad (2.4)$$

Osmari (2015) propôs três modelos cinéticos para a desidratação do etanol, considerando 3 reações globais: (1) formação de etileno a partir do etanol, (2) formação etoxietano e (3) formação de etileno a partir do etoxietano.

O Modelo 1 é o mais simples dos modelos e considera apenas as 3 reações e não leva em consideração as etapas de adsorção nos sítios catalíticos. As expressões da taxa do Modelo 1 estão representadas nas Equações (2.5), (2.6) e (2.7), nas quais P_i são as pressões parciais, K_{eq1} , K_{eq2} e K_{eq3} são as constantes de equilíbrio e k_1 , k_2 e k_3 são as constantes cinéticas.

$$r_1 = k_1 \left(P_{etOH} - \frac{P_{eteno} \cdot P_{H_2O}}{K_{eq1}} \right) \quad (2.5)$$

$$r_2 = k_2 \left(P_{etOH}^2 - \frac{P_{éter} \cdot P_{H_2O}}{K_{eq2}} \right) \quad (2.6)$$

$$r_3 = k_3 \left(P_{éter} - \frac{P_{eteno}^2 \cdot P_{H_2O}}{K_{eq3}} \right) \quad (2.7)$$

O Modelo 2 considera a presença de um sítio ativo, mais as 3 etapas reacionais e duas reações de dessorção. No entanto, para o modelo, foram consideradas apenas as 3 etapas reacionais como limitantes da reação (reações na superfície). As

equações da taxa estão apresentadas nas Equações (2.8) a (2.10), nas quais K_{etOH} , $K_{éter}$ e K_{eteno} são constantes de adsorção (os outros termos são conforme Modelo1).

$$r_1 = \frac{k_1 \cdot K_{etOH} \left(P_{etOH} - \frac{P_{eteno} \cdot P_{H_2O}}{K_{eq1}} \right)}{(1 + K_{etOH} \cdot P_{etOH} + K_{éter} \cdot P_{éter} + K_{eteno} \cdot P_{eteno})} \quad (2.8)$$

$$r_2 = \frac{k_2 \cdot K_{etOH}^2 \left(P_{etOH}^2 - \frac{P_{éter} \cdot P_{H_2O}}{K_{eq2}} \right)}{(1 + K_{etOH} \cdot P_{etOH} + K_{éter} \cdot P_{éter} + K_{eteno} \cdot P_{eteno})^2} \quad (2.9)$$

$$r_3 = \frac{k_3 \cdot K_{éter} \left(P_{éter} - \frac{P_{eteno}^2 \cdot P_{H_2O}}{K_{eq3}} \right)}{(1 + K_{etOH} \cdot P_{etOH} + K_{éter} \cdot P_{éter} + K_{eteno} \cdot P_{eteno})^2} \quad (2.10)$$

Finalmente, o Modelo 3 considera que a água proveniente da reação de desidratação permanece adsorvida nos sítios ativos. Assim, como para o Modelo 2, tem-se a etapa de adsorção do etanol, 3 etapas reacionais, mais 3 reações de dessorção. Porém, para o modelo foram consideradas como etapas limitantes as etapas reacionais. As expressões das velocidades de reação estão apresentadas nas Equações (2.11) a (2.13):

$$r_1 = \frac{k_1 \cdot K_{etOH} \left(P_{etOH} - \frac{P_{eteno} \cdot P_{H_2O}}{K_{eq1}} \right)}{(1 + K_{etOH} \cdot P_{etOH} + K_{éter} \cdot P_{éter} + K_{eteno} \cdot P_{eteno} + K_{H_2O} \cdot P_{H_2O})} \quad (2.11)$$

$$r_2 = \frac{k_2 \cdot K_{etOH}^2 \left(P_{etOH}^2 - \frac{P_{éter} \cdot P_{H_2O}}{K_{eq2}} \right)}{(1 + K_{etOH} \cdot P_{etOH} + K_{éter} \cdot P_{éter} + K_{eteno} \cdot P_{eteno} + K_{H_2O} \cdot P_{H_2O})^2} \quad (2.12)$$

$$r_3 = \frac{k_3 \cdot K_{éter} \left(P_{éter} - \frac{P_{eteno}^2 \cdot P_{H_2O}}{K_{eq3}} \right)}{(1 + K_{etOH} \cdot P_{etOH} + K_{éter} \cdot P_{éter} + K_{eteno} \cdot P_{eteno} + K_{H_2O} \cdot P_{H_2O})^2} \quad (2.13)$$

Kagyrmánova *et al.* (2011) propuseram um modelo cinético em que os principais produtos da desidratação do etanol sobre a superfície do catalisador, à base de alumina, são etileno, éter dietílico, acetaldeído e hidrogênio. Em temperaturas mais altas que 400°C, traços de outros hidrocarbonetos, como metano, propileno, buteno, isobutanol entre outros, são observados. A regressão matemática dos dados experimentais obtidos permitiu aos autores sugerirem os seguintes modelos cinéticos semi-empíricos para as taxas das reações, nos quais k_i são as constantes cinéticas e C_i são as concentrações das espécies envolvidas:

$$R_1 = k_1 \cdot C_{C_2H_5OH} \quad (2.14)$$

$$R_2 = k_2 \cdot C_{C_2H_5OH}^2 \quad (2.15)$$

$$R_3 = k_3 \cdot C_{C_2H_5OH} \quad (2.16)$$

$$R_4 = k_4 \cdot C_{(C_2H_5)_2O} \quad (2.17)$$

$$R_5 = k_5 \cdot C_{C_2H_4}^2 \quad (2.18)$$

2.3.2 Modelagem do reator de leito fixo

A construção do modelo de um reator catalítico de leito fixo é baseada na identificação dos principais processos físico-químicos que determinam o comportamento do sistema. Inúmeros detalhes e considerações podem ser inseridas no modelo dependendo do uso aos quais estes se destinam (MORAES, 2004).

Os modelos dinâmicos de reatores de leito fixo estão baseados nas leis de conservação de massa, energia e momento e consistem de um conjunto de equações diferenciais parciais (EDP) (BEQUETTE, 2002).

No que diz respeito ao modelo de um reator catalítico de leito fixo para a reação de desidratação do etanol, poucos trabalhos foram encontrados na literatura. Dentre eles tem-se o trabalho de Golay *et al.* (1999), que estudaram, a possibilidade de aumentar o desempenho do reator para a desidratação do etanol, sobre catalisadores de alumina, em reator de leito fixo. Para isso, os autores propuseram um modelo pseudo-homogêneo para esse processo, em escala de bancada, operando de forma não

isotérmica e com reciclo, onde cinco reações ocorrem em paralelo e quatro espécies são alimentadas. O modelo obtido apenas descreve qualitativamente os dados experimentais e, segundo os autores, aperfeiçoamentos do modelo são necessários para uma previsão quantitativa dos dados.

Kagymanova *et al.* (2011) apresentaram um trabalho teórico computacional de uma planta em escala piloto e propuseram uma modelagem para o processo por meio de um modelo pseudo-homogêneo, não isotérmico com dispersão bidimensional mássica e térmica, em que cinco reações irreversíveis são consideradas para um total de sete espécies químicas



Os balanços de massa e energia do modelo foram previamente apresentados no trabalho de Kagymanova *et al.* (2007) e estão mostrados nas Equações (2.24) e (2.25):

Balanço de Massa:

$$\frac{P_0}{RT_0} \frac{\partial (\bar{u}_l y_i)}{\partial l} + \frac{1}{r} \frac{P_0}{RT_0} \frac{\partial}{\partial r} (r \bar{u}_r y_i) - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{PD_r}{RT} \frac{\partial y_i}{\partial r} \right) = \sum_j (1 - \varepsilon) \gamma_{i,j} \varpi_j \quad (2.24)$$

Balanço de Energia:

$$\begin{aligned} & \frac{P_0}{RT_0} \bar{u}_l c_p \frac{\partial T}{\partial l} + \frac{P_0}{RT_0} \bar{u}_r c_p \frac{\partial T}{\partial r} - \sum_i c_{pi} \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right) \frac{P}{RT} D_r \frac{\partial y_i}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \\ & = - \sum_j (1 - \varepsilon) \Delta H_j \varpi_j \end{aligned} \quad (2.25)$$

Para os quais T_0 e P_0 são, respectivamente, a temperatura e pressão nas condições normais, R a constante universal dos gases; l o comprimento e r o raio do reator; \bar{u}_l a velocidade axial e \bar{u}_r a velocidade radial da mistura gasosa; y_i fração molar de cada espécie química i ; P e T pressão e temperatura do processo, respectivamente; D_r difusividade radial efetiva do leito; ε a fração de vazios do leito; $\gamma_{i,j}$ o coeficiente

estequiométrico de cada espécie i na reação j ; ϖ_j a taxa de reação aparente de cada reação j ; c_p e c_{pi} são, respectivamente, a capacidade calorífica total da mistura e a capacidade calorífica de cada espécie i ; λ_r a condutividade térmica radial efetiva do leito; e ΔH_j calor de formação da reação química j .

Os dois primeiros termos na Equação (2.24) do balanço de massa descrevem a transferência de massa convectiva nas direções axial e radial, respectivamente; O próximo termo caracteriza a transferência de massa por difusão na direção radial. E o último termo é a taxa de reação observada. Para o balanço de energia, os termos são semelhantes ao balanço de massa, com a diferença de que o terceiro termo descreve a transferência de calor por difusão devido à diferença na condutividade térmica entre as substâncias difusoras.

Algumas hipóteses simplificadoras foram adotadas pelos autores como por exemplo, velocidade axial, massa específica da mistura e pressão total foram consideradas constantes. Além disso, para os parâmetros termodinâmicos e fluidodinâmicos foram considerados valores médios invariantes. Os resultados da simulação se mostraram semelhantes aos dados obtidos experimentalmente, e com o modelo validado, a partir da variação dos principais parâmetros influenciadores do processo, foram determinadas as condições ótimas de operação para uma escala industrial.

Maia *et al.* (2016) propuseram uma modelagem fluidodinâmica para um reator de leito fixo, mediante um modelo dinâmico pseudo-homogêneo com dispersão mássica e térmica apenas na direção axial. Os autores basearam-se na modelagem cinética proposta por Kagyrmanova *et al.* (2011) considerando a reversibilidade das reações químicas. No presente trabalho, foram consideradas as mesmas reações químicas do trabalho de Maia *et al.*, (2016) e estas estão apresentadas pelas Equações (4.1) a (4.5) do capítulo 4.

O modelo do reator, proposto pelos autores, é constituído por um sistema algébrico-diferencial com equações diferenciais parciais, não lineares, resultantes dos balanços de massa, energia e quantidade de movimento, e sua forma adimensional está apresentada nas equações abaixo:

Balanço de Massa Global:

$$\frac{\partial(\phi\omega)}{\partial x} = 0 \quad (2.26)$$

Balanço de Massa por componente:

$$\frac{\partial y_i}{\partial \tau} = -\frac{\partial(wy_i)}{\partial x} + \frac{1}{Pe_M} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\theta^{\frac{3}{2}}}{\Pi} \frac{\partial y_i}{\partial x} \right) + \sum_{j=1}^5 v_{i,j} Da_j r_j \quad (2.27)$$

Balanço de Energia:

$$\begin{aligned} \varepsilon \phi \frac{\partial \theta}{\partial \tau} + \omega \phi \frac{\partial \theta}{\partial x} &= \frac{1}{Pe_H} \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta^{\frac{1}{2}} \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) + \beta_T (\theta_v - \theta) \\ &= \square \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \tau} + \omega \frac{\partial \Pi}{\partial x} \right) + \sum_{j=1}^5 B_j Da_j r_j \end{aligned} \quad (2.28)$$

Balanço de Quantidade de Movimento:

$$\omega \phi \frac{\partial \omega}{\partial x} = BK \omega - BP \phi \omega^2 - Eu \frac{\partial \Pi}{\partial x} + \frac{1}{Fr} \phi \quad (2.29)$$

As condições de contorno para a concentração e para a temperatura, na entrada e na saída do reator são baseadas nas Condições de *Danckwerts* (Danckwerts, 1953), em que para $x=0$ são do tipo Condições de Robin e em $x=1$ do tipo Condição de *Neuman*. As condições para a velocidade média axial e para a pressão total são especificadas somente para $x=0$ e são do tipo Condição de *Dirichlet*.

Na equações acima, y_i , θ , θ_v , Π , τ , x , ω e ϕ são os termos adimensionais para concentração de cada espécie química i , temperatura, temperatura da camisa, pressão, tempo, espaço, velocidade e massa específica, respectivamente, em relação as suas condições de referência.

No balanço de massa por componente, os parâmetros adimensionais Pe_M (Nº de Peclet Mássico) e Da_j (Nº de Damköhler), caracterizam os fenômenos de difusão, advecção e transporte presentes no processo. Na equação do balanço de energia, os mesmos fenômenos são observados (Pe_H : Nº de Peclet Térmico), além dos efeitos de troca e capacidade térmica representados pelos parâmetros β_T (Coeficiente de troca térmica adimensional) e B_j (Temperatura adiabática adimensional). No balanço de momento, são consideradas as energias: Cinética, Potencial e Mecânica (Eu - Nº de Euler e Fr - Nº de Froude), também são considerados efeitos do regime laminar e turbulento (BK -Eq. de Blake-Kozeny e BP - Eq. de Burke-Plummer).

Para o modelo dinâmico, os autores utilizaram o “método das linhas”, em que a variável espacial foi discretizada por diferenças finitas centrais de quarta ordem e a etapa de integração foi feita a partir de um método tipo BDF utilizando o pacote SUNDIALS. Os resultados mostraram que o modelo proposto exibiu correlação com os dados experimentais superior aos do trabalho de Kagymanorva *et al.* (2011), possivelmente devido às diferentes hipóteses simplificadoras apresentadas.

Além da modelagem e simulação, outro importante ponto nas aplicações industriais é o monitoramento contínuo dos processos. A estimação de estado tem sido amplamente utilizada como ferramenta de monitoramento nos processos químicos nos últimos anos. No entanto, nenhum trabalho foi encontrado sobre a estimativa de estado no processo de desidratação catalítica. Na seção, seguinte é apresentado uma breve revisão sobre a estimação de estado em reatores de leito fixo.

2.4 Estimação de estado em Reator de Leito Fixo

A estimativa de estado nos processos químicos é importante do ponto de vista de monitoramento, controle e segurança operacional. No entanto, nem todas as variáveis de estado e parâmetros operacionais desses processos podem ser medidos, seja pela baixa disponibilidade e alto custo de sensores confiáveis ou pelos erros de medição e excessivos tempos necessário para a análise em linha. (KHATIBISEPEHR; HUANG; KHARE, 2013). Nesse caso, o uso de uma modelagem matemática adequada juntamente com os dados de variáveis possíveis de serem medidas, podem inferir informações de todos os estados. Esse tipo de medição indireta é chamado de problema de estimativa de estado que é um tipo de problema inverso não estacionário (KAPIO; SOMERSALO, 2004).

Nos problemas de estimativa de estados, o sistema é representado em espaço de estado por meio de um modelo observação, que determina a dependência entre a variável de estado (\mathbf{x}) e a variável medida (\mathbf{y}), e um modelo evolução, que estabelece a evolução temporal da variável de estado (\mathbf{x}). (MAYBECK, 1979).

Os problemas de estimação de estado podem ser resolvidos pelos chamados Filtros Bayesianos. O filtro é um algoritmo de processamento de dados que utiliza todas as informações disponíveis do sistema a fim de reduzir as incertezas de estimação.

Dentre os vários tipos de Filtros Bayesianos, os principais são o Filtro de Kalman, que é o mais conhecido, e o Filtro de Partículas ou método de Monte Carlo Sequencial (SMC) (SILVA, 2012).

Se as equações de estado são lineares e a densidade de probabilidade a posterior¹, em cada passo de tempo, é Gaussiana, o filtro de Kalman (KF) (JAZWINSKI, 1970) dá a solução ótima para o problema de estimação de estado. Entretanto, quando o sistema é não linear e apresenta ruídos probabilísticos não-Gaussianos a estimação de estado não pode ser apropriadamente simulada. Variações do filtro de Kalman foram desenvolvidas para representar sistemas não-lineares como *Filtro de Kalman Estendido* (EKF) e *Filtro de Kalman Unscented* (UKF), porém para essas variações ainda existe a restrição do sistema ser Gaussiano (KHATIBISEPEHR; HUANG; KHARE, 2013).

O *Filtro de Partículas* (PF), no entanto, pode ser usado para sistemas não lineares e não-Gaussianos, o que garante a aplicação da estimativa de estados para uma maior variedade de sistemas (NISHIDA, 2015)

Nos últimos anos, os filtros de partículas (PF) foram desenvolvidos rapidamente e têm sido aplicados com sucesso em diferentes áreas (DOUCET *et al.*, 2001). Uma vez que não necessitam da simplificação da não-linearidade ou da não-gaussiana, é um método favorável para problemas de estimação de estado não-lineares e não-Gaussianos. (SHAO; HUANG; LEE, 2010). No que diz respeito à aplicação desses filtros aos processos químicos, os estudos são recentes. Em 2005, Chen *et al.*, (2005), compararam o desempenho do filtro de partículas ASIR (*Auxiliary Sampling Importance Resampling*) com o filtro de Kalman EKF para um processo de polimerização em batelada do metacrilato de metila. Eles demonstraram que os valores de erro quadrático médio (RMSE) para a estimação de estado e parâmetros foram menores para o filtro ASIR comparado com o EKF.

Vianna *et al.*, (2009), aplicaram o filtro de Kalman e o filtro de partículas em um problema de transferência de calor, em que os filtros foram utilizados para estimar o campo de temperatura de um líquido em um oleoduto. Os resultados dos dois filtros foram comparados e para pequenos erros de medida ambos os filtros forneceram semelhante precisão, por outro lado, para erros de medidas maiores, o filtro de partículas apresentou melhor precisão em relação a temperatura exata. Na sequência, Vianna *et al.*, (2010), aplicaram o filtro de partículas para estimação do campo de

¹ é a probabilidade condicional de obter os parâmetros, θ , dadas as medidas, z

temperatura do líquido estagnado em um sistema Pipe-in-Pipe, a análise dos resultados revelou que o método de Filtro de Partículas é capaz de fornecer estimativas precisas para o campo de temperatura na região, mesmo para grandes erros nos modelos de evolução e observação.

Shenoy *et al.*, (2011) compararam o UKF, o EKF e o PF para processos de polimerização, e mostraram que o PF fornece estimativas mais precisas na maioria dos casos, mas é menos robusto para os casos de incompatibilidade entre o modelo e a planta (*model mismatch*). Em 2013 Shenoy *et al.*, (2013) propuseram uma solução para os casos de incompatibilidade significativa do modelo da planta. Os autores compararam o filtro de Kalman UKF e o filtro de partículas SIR. Uma vez que o filtro UKF se mostrou mais robustos que o filtro SIR para esses casos, os autores recomendam em tais casos, usar o filtros de partículas que usam filtros baseados na atualização de Kalman (UPFs). O UPF é mais robusto para os casos de *model mismatch* do que a PF, e mantém sua capacidade de estimar distribuições não gaussianas.

No que diz respeito à aplicação do problema de estimativa de estado aos processos que ocorrem em reator de leito fixo, apenas um trabalho foi encontrado na literatura procurada: Pacharu, Gudi e Patwardhan, (2012), avaliaram três algoritmos de estimação (EKF - *Extended Kalman Filter*, UFK - *Unscented Kalman Filter*, e EnKF- *Ensemble Kalman Filter*) para um sistema de equações algébrico-diferencial (EAD). As EAD foram exemplificadas pelas equações do modelo de um reator de leito fixo e o modelo foi discretizado pelo Método da colocação ortogonal. As variáveis estimadas pelos filtros foram a concentração e temperatura. Pela análise dos resultados mostrados nas Figuras 2.3 e 2.4, pode-se observar que o Filtro EnKF apresentou melhor desempenho que os filtros EFK e UFK. O melhor resultado para o EnKF está relacionado com o fato deste utilizar a técnica de amostragem de Monte Carlo, que torna a abordagem aplicável a todos os tipos de distribuições que não são necessariamente gaussianas (PASETTO; CAMPORESE; PUTTI, 2012).

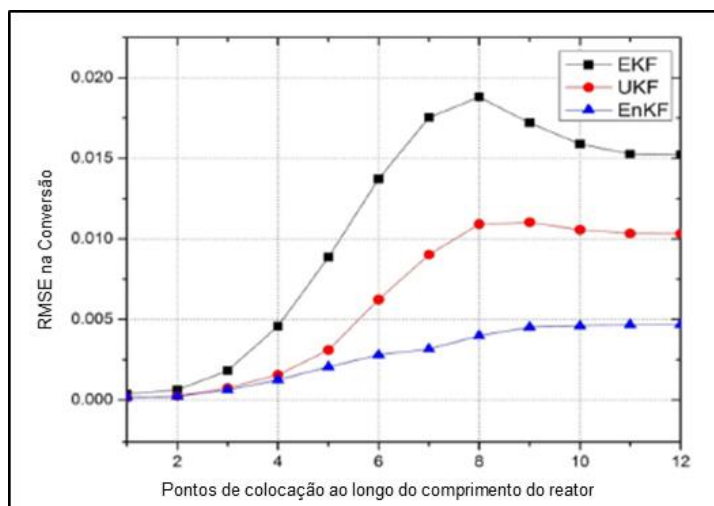


Figura 2.3 - O RMSE da concentração para diferentes pontos de colocação. Fonte: Pacharu, Gudi; Patwardhan, (2012). Modificado pelo autor (2016)

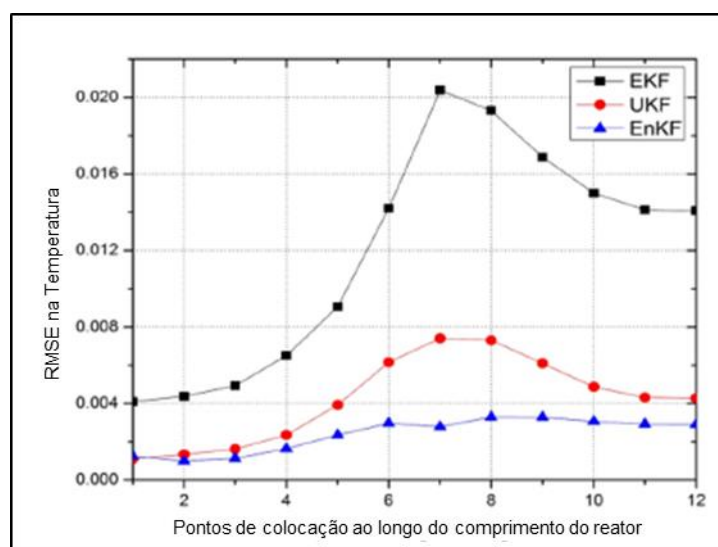


Figura 2.4 - O RMSE da temperatura para diferentes pontos de colocação. Fonte: Pacharu, Gudi; Patwardhan, (2012). Modificado pelo autor (2016)

A tendência do filtro EnKF é fornecer aproximações para a distribuição à posteriori que estão muito próximos de uma distribuição gaussiana. A natureza fortemente não-linear da maioria dos processos realizados em reatores de leito fixo torna improvável que a distribuição à priori seja Gaussiana. Neste caso, o filtro de partículas, torna-se uma alternativa interessante uma vez que o filtro EnKF apresenta limitação para estimar distribuições a posteriori não-Gaussianas (STORDAL *et al.*, 2011). No entanto, não foram encontrados trabalhos na literatura sobre a aplicação do filtro de partículas em reatores de leito fixo.

2.5 Comentários Finais

Este capítulo trouxe a revisão de literatura sobre o processo de desidratação catalítica do etanol para produção de etileno em reator catalítico de leito fixo. Pôde-se observar que a produção do bioetileno vem ganhando destaque nos últimos anos principalmente, devido aos aspectos econômicos e ambientais.

Embora se encontre, na literatura, muitos trabalhos relacionados aos aspectos catalíticos do processo (catalisadores que apresentam melhor conversão de etanol e melhor seletividade de etileno), ainda são poucos os trabalhos encontrados a respeito da modelagem, simulação e estimação de estados.

Diante desse cenário, neste trabalho, é proposta a simulação computacional de um modelo de reator de leito fixo, juntamente com um sistema monitoramento, via filtro de partículas. Para isso, faz-se necessário, um estudo teórico para melhor conhecimento e entendimento do Método Numérico utilizado para discretizar o modelo e das técnicas bayesianas de estimação de estados. Este estudo é apresentado no próximo capítulo.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Resumo: Este capítulo apresenta a fundamentação teórica em que se baseia o presente trabalho: Método da Colocação Ortogonal, com seu mecanismo de aplicação, e Estimação de Estados com seus principais métodos de estimação enfatizando o método do filtro de partículas.

3.1 Método da Colocação Ortogonal

Modelos dinâmicos de reatores de leito fixo estão baseadas nas leis de conservação de massa, energia e momento e representam um sistema de equações diferenciais parciais (EDP). Devido à não linearidade do modelo, nem sempre é possível encontrar a solução analítica para o mesmo. Nesse caso a solução analítica é aproximada por uma solução numérica (MORAES, 2004).

A solução numérica deste tipo de sistema envolve normalmente uma discretização das variáveis espaciais tal que o sistema de EDP seja convertido em um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDO). Muitos métodos numéricos foram desenvolvidos para solução de problemas matemáticos: Equações Diferenciais Ordinárias (EDO) são geralmente resolvidas pela técnica de Runge-Kutta (GEAR *et al.*, 1971) e Equações diferenciais parciais (EDP) são transformadas em EDO normalmente pelo método das linhas (SCHIESSER, 1991). O Método de Colocação Ortogonal é largamente utilizado para solução das equações do modelo de reatores de leito fixo (VILLANDSEN; STEWART, 1967; FINLAYSON, 1972). As técnicas de Diferenças Finitas e Colocação Ortogonal são as mais comuns técnicas de discretização (TOLEDO, 1999; MORAES, 2004).

O Método de diferenças finitas tem a vantagem da sua facilidade de implementação computacional, confiabilidade e estabilidade da solução correspondente. No entanto, para sistemas que exigem muitos pontos de malha para convergir, como pode ser o caso do reator catalítico de leito fixo, a utilização dessa técnica seria muito dispendiosa em termos de tempo computacional e impraticável para estudos de controle/otimização (VILLANDSEN; STEWART, 1967).

Com relação a colocação ortogonal, este método está contido dentro da classe geral de técnicas de aproximação conhecidas como método dos resíduos ponderados, que também inclui os métodos de Galerkin, Integral, Mínimos Quadrados e Momentos (GUERRA, 2001). A solução por colocação ortogonal é geralmente mais rápida do que por diferenças finitas devido ao número reduzido de pontos de malha/colocação. Uma vantagem adicional do método de colocação ortogonal é que os pontos de colocação são escolhidos otimamente e internamente pelo próprio método (CAREY; FINLAYSON, 1975).

A ideia básica do método da colocação ortogonal consiste em expressar a função e as suas derivadas como um somatório de polinômios ortogonais calculados nos N pontos de colocação (OHATA, 2007).

3.1.1 Fundamentação do Método

Uma função original do problema, dada por:

$$f(y^m, y^{m-1}, \dots, y', y, x) = 0 \quad (3.1)$$

Pode ser aproximada por um polinômio, conforme a equação:

$$y_N(x) = \sum_{i=1}^N c_i x^{i-1} \quad (3.2)$$

em que c_i são os coeficientes do polinômio.

Devido à aproximação da função por um polinômio como a Equação (3.2) alguns erros são introduzidos na solução, chamados de “resíduos”, que correspondem à diferença entre a solução real e a solução aproximada para cada valor de x :

$$Res(x, y_N) = f(y^m, y^{m-1}, \dots, y'_N, y_N, x) = 0 \quad (3.3)$$

O resíduo é calculado de acordo com o critério de minimização estabelecido e representado pela integral ponderada dos resíduos, no intervalo de colocação $[0, 1]$, que deve satisfazer a:

$$\langle w, \text{Re } s \rangle = \int_0^1 w(x) \text{Re } s(x) dx \quad (3.4)$$

A função peso ou de ponderação $w(x)$, para a colocação, é tomada como a função delta de Dirac nos pontos interiores (chamados de ponto de colocação) no domínio $[0, 1]$:

$$w_k(x) = \delta(x - x_k) \quad \text{para o } k\text{-ésimo ponto de colocação} \quad (3.5)$$

Combinando-se as Equações (3.4) e (3.5), tem-se:

$$\int_{x_k^-}^{x_k^+} \delta(x - x_k) \text{Re } s(x, y_N) dx = \text{Re } s(x_k, y_N) \quad (3.6)$$

Os pontos de colocação, para o Método da Colocação Ortogonal, são definidos como as raízes de um polinômio ortogonal. Alguns polinômios ortogonais usuais são (RICE; DO, 1990):

- Polinômio de Jacobi

Os Polinômios de Jacobi, denotados por $P_n^{(\alpha, \beta)}(x)$, podem ser definidos pela fórmula de Rodrigues dada por:

$$(1-x)^{-\alpha} x^{\beta} P_n^{(\alpha, \beta)}(x) = \frac{(-1)^n \Gamma(\beta+1)}{\Gamma(n+\beta+1)} \frac{d^n}{dx^n} [(1-x)^{\alpha+n} (x)^{\beta+n}] \quad (3.7)$$

$\Gamma(z)$ é a função gama., α e β são parâmetros do polinômio de Jacobi. Esses polinômios são ortogonais no intervalo de $[-1,1]$, com relação a função ponderada $w(x) = (1-x)^\alpha (x)^\beta$, $\alpha > -1$ e $\beta > -1$.

- Polinômio de Legendre

Os Polinômios de Legendre são um caso especial dos polinômios de Jacobi com $\alpha=0$ e $\beta=0$, portanto $w(x) = 1$. Assim, da fórmula de Rodrigues para os Polinômios de Jacobi, temos:

$$P_n(x) = \frac{(-1)^n}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} (x^2 - 1)^n \quad (3.8)$$

Ao forçar o resíduo a ser nulo nos pontos de colocação, serão obtidas soluções para os pontos: $x=0$, $x=2, \dots, N$ (N pontos internos) e $x=1$, como esquematizado na **Erro! fonte de referência não encontrada.**

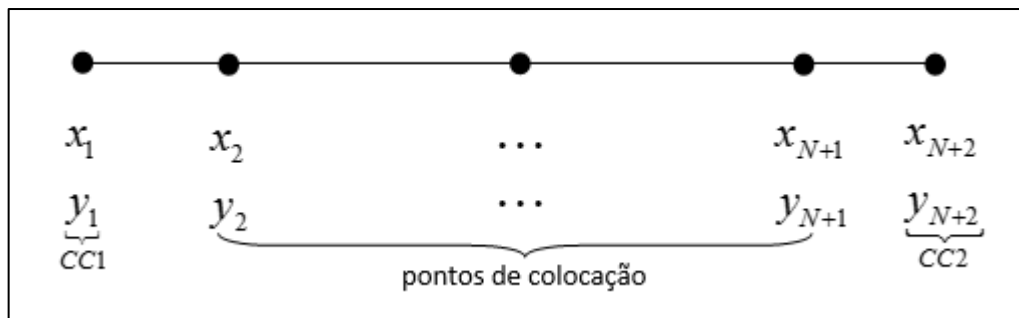


Figura 3. 1. Distribuição dos pontos de colocação. Fonte: próprio autor

Uma vez definido os polinômios da solução aproximada, a função e suas derivadas podem ser reescritas e avaliadas nos pontos de colocação k , da seguinte forma:

$$y(x_k) = \sum_{i=1}^{N+2} c_i x_k^{i-1} \quad (3.9)$$

$$\frac{dy(x_k)}{dx} = \sum_{i=1}^{N+2} c_i (i-1) x_k^{i-2} \quad (3.10)$$

$$\frac{d^2 y(x_k)}{dx^2} = \sum_{i=1}^{N+2} c_i (i-1)(i-2) x_k^{i-3} \quad (3.11)$$

Estas equações podem ser escritas em notação matricial, onde **Q**, **C** e **D** são matrizes (N+2)x(N+2):

$$\mathbf{y} = \mathbf{Q} \mathbf{c} , \quad (3.12)$$

$$\frac{dy}{dx} = \mathbf{C} \mathbf{c} , \quad (3.13)$$

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = \mathbf{D} \mathbf{c} , \quad (3.14)$$

Para melhor entendimento do método apresentado, é feito abaixo um exemplo de aplicação para um processo de difusão, convecção e reação na direção axial, determinar $\mathbf{y}=\mathbf{C}(\mathbf{z})$ para todo o domínio \mathbf{z} , considerando:

- N pontos internos de colocação (exemplo: as raízes de Jacobi ou de Legendre);
- E os pontos em nas condições de contorno CC1 e CC2.

$$-\frac{dC(z)}{dz} + \frac{d^2 C(z)}{dz^2} - Da \cdot C(z) = 0 \quad 0 < z < 1 \quad (3.15)$$

$$\Psi \left[\frac{d^2 C(z)}{dz^2}, \frac{dC(z)}{dz}, C, z \right] = 0 \quad (3.16)$$

$$CC1: \quad C(0) - \frac{1}{Pe} \frac{dC(z)}{dz} \Big|_{z=0} = 1 \quad z = 0 \quad (3.17)$$

$$CC2: \quad -\frac{1}{Pe} \frac{dC(z)}{dz} \Big|_{z=1} = 0 \quad z = 1 \quad (3.18)$$

A solução da Equação (3.15) pode ser aproximada pelo polinômio de ordem N+1:

$$y(z) = \alpha_0 + \alpha_1 z + \alpha_2 z^2 + \alpha_3 z^3 + \dots + \alpha_N z^N + \alpha_{N+1} z^{N+1} \quad (3.19)$$

Para os pontos de colocação $y_i = y(z_i)$:

$$\begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_{N+2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & z_1 & z_1^2 & \dots & z_1^{N+1} \\ 1 & z_2 & z_2^2 & \dots & z_2^{N+1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & z_{N+2} & z_{N+2}^2 & \dots & z_{N+2}^{N+1} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \alpha_0 \\ \alpha_1 \\ \vdots \\ \alpha_{N+1} \end{bmatrix} \quad (3.20)$$

Fazendo,

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 1 & z_1 & z_1^2 & \dots & z_1^{N+1} \\ 1 & z_2 & z_2^2 & \dots & z_2^{N+1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & z_{N+2} & z_{N+2}^2 & \dots & z_{N+2}^{N+1} \end{bmatrix} \quad e \quad \mathbf{\Theta} = \begin{bmatrix} \alpha_0 \\ \alpha_1 \\ \vdots \\ \alpha_{N+1} \end{bmatrix} \quad (3.21)$$

Tem-se que,

$$\mathbf{Y} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{\Theta} \quad \mathbf{\Theta} = \mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{Y} \quad (3.22)$$

Substituindo os termos da Equação (3.15), pelo polinômio de aproximação (3.19), tem-se as aproximações na forma matricial:

$$y(z) = \begin{bmatrix} 1 & z & z^2 & \dots & z^{N+1} \end{bmatrix} \cdot \mathbf{A}^{-1} \mathbf{Y} \quad (3.23)$$

$$\frac{dy(z)}{dz} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 2z & \cdots & (N+1)z^N \end{bmatrix} \cdot \mathbf{A}^{-1} \mathbf{Y} = \mathbf{CA}^{-1} \cdot \mathbf{Y} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{Y}$$

$$\left(\frac{dy(z)}{dz} \right)_{z=z_i} = \left[\mathbf{s}^{(i)} \right]^T \cdot \mathbf{Y} \quad (3.24)$$

$$\frac{d^2 y(z)}{dz^2} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 2 & \cdots & N(N+1)z^{N-1} \end{bmatrix} \cdot \mathbf{A}^{-1} \mathbf{Y} = \mathbf{DA}^{-1} \cdot \mathbf{Y} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{Y}$$

$$\left(\frac{d^2 y(z)}{dz^2} \right)_{z=z_i} = \left[\mathbf{t}^{(i)} \right]^T \cdot \mathbf{Y} \quad (3.25)$$

Dessa forma, as derivadas ficam expressas em termos do valor da função nos pontos de colocação. As matrizes \mathbf{S} e \mathbf{T} são conhecidas como matrizes de discretização (ou matrizes de colocação) das derivadas primeira e segunda, respectivamente. A resolução da equação diferencial consiste em aproximar as derivadas da função por somatórios ponderados dos valores da função nos pontos de colocação. Os elementos das matrizes \mathbf{S}_{ji} e \mathbf{T}_{ji} são facilmente calculados, pois são dependentes somente dos pontos de colocação (OHATA, 2007).

Retornando ao exemplo, após aplicar as aproximações, tem-se a formação dos resíduos, que de acordo com a técnica devem ser iguais a zero em cada ponto de colocação e nas condições de contorno,

$$\text{Res}(z_1) = \Psi_{CC1} \left(\left[\mathbf{s}^{(1)} \right]^T \cdot Y, y_1, 0 \right) = 0 \quad i = 1 \quad (z = 0) \quad (3.26)$$

$$\text{Res}(z_i) = \Psi \left(\left[\mathbf{t}^{(i)} \right]^T \cdot Y, \left[\mathbf{s}^{(i)} \right]^T \cdot Y, y_i, z_i \right) = 0 \quad i = 2, \dots, N+1 \quad (0 < z < 1) \quad (3.27)$$

$$\text{Res}(z_{N+2}) = \Psi_{CC2} \left(\left[\mathbf{s}^{(N+2)} \right]^T \cdot Y, y_{N+2}, 1 \right) = 0 \quad i = N+2 \quad (z = 1) \quad (3.28)$$

As Equações (3.26), (3.27) e (3.28) podem ser resolvidas por um sistema algébrico para determinar o vetor de solução \mathbf{Y} .

Substituindo as aproximações da função e da derivada no exemplo, para $\mathbf{Y}=\mathbf{C}$, tem-se:

$$i=1 \quad C_1 - 1 - \frac{1}{Pe} \left[\mathbf{s}^{(1)} \right]^T C = 0 \quad (3.29)$$

$$i = 2, \dots, N+1 \quad - \left(\left[\mathbf{s}^{(i)} \right]^T C \right) + \frac{1}{Pe} \left(\left[\mathbf{t}^{(i)} \right]^T C \right) - Da \cdot C_i = 0 \quad (3.30)$$

$$i = N+2 \quad \left[\mathbf{s}^{(N+2)} \right]^T C \quad (3.31)$$

Para os casos em que o sistema original tenha variações temporais ou em alguma direção espacial, a aproximação dá origem a um sistema de EDO ou EAD, que pode ser resolvido pelo Método das Linhas (SAUCEZ; WOUWER; ZEGELING, 2005).

3.2 Estimativa de Estado

A estimativa de estado vem desempenhando um papel chave em diferentes aplicações, tais como o monitoramento do processo, detecção de falhas, otimização de processos e controle (SHAO; HUANG; LEE, 2010).

Neste de tipo de problema os dados disponíveis devem ser combinados com o conhecimento prévio acerca do fenômeno e dos dispositivos de medição, no sentido de produzir estimativas sequenciais das variáveis dinâmicas desejadas. Isto é realizado de forma que o erro associado seja minimizado estatisticamente (MAYBECK, 1979).

A ideia é estimar as variáveis de estado baseado na informação de alguma variável que possa ser medida e um modelo estocástico de evolução dessas variáveis (DOUCET *et al.*, 2001).

3.2.1 Formulação do Problema de Estimativa de Estado

Em um problema de estimação de estado, considere os seguintes modelos (ZHAO; HUANG; LIU, 2014; CHEN *et al.*, 2005):

$$\mathbf{x}_k = \mathbf{f}_k(\mathbf{x}_{k-1}, \mathbf{u}_{k-1}, \mathbf{v}_{k-1}) \quad (3.32)$$

$$\mathbf{z}_k = \mathbf{h}_k(\mathbf{x}_k, \mathbf{n}_k) \quad (3.33)$$

Nas representações acima, $k = 1, 2, \dots$, representa o instante de tempo t , o vetor \mathbf{x} é o vetor de estado, \mathbf{z} é o vetor de medidas e \mathbf{u} é o vetor de entradas. \mathbf{v} e \mathbf{n} são vetores de ruídos independentes e identicamente distribuídos, do processo e das medidas, respectivamente. \mathbf{f}_k e \mathbf{h}_k são funções não lineares no instante amostral k .

Em problemas de filtragem o objetivo é a obtenção da distribuição à *posteriori* a partir de uma distribuição inicial conhecida $\pi(x_0 | z_0) = \pi(x_0)$, ou seja, dado uma distribuição para o estado inicial x_0 , e tendo como base a sequência de medidas $z_{1:k}$, a melhor estimativa $\pi(x_k | z_{1:k})$ pode ser obtida sequencialmente através da predição:

$$\pi(x_k | z_{1:k-1}) = \int \pi(x_k | x_{k-1}) \pi(x_{k-1} | z_{1:k-1}) dx_{k-1} \quad (3.34)$$

e da atualização:

$$\pi(x_k | z_{1:k}) = \frac{\pi(z_k | x_k) \pi(x_k | z_{1:k-1})}{\pi(z_k | z_{1:k-1})} \quad (3.35)$$

$\pi(z_k | z_{1:k-1})$ é um fator normalizado independente do estado x_k .

Funções semelhante de probabilidade $\pi(x_{k-s} | z_{1:k})$ e predição $\pi(x_{k+s} | z_{1:k})$, para $s > 0$, podem ser definidas, tais como a suavização (KAIPO; SOMERSALO, 2004).

Neste trabalho, no entanto, será tratado somente problemas de filtragem, portanto só nos interessa os casos em que $s=0$.

As Equações (3.34) e (3.35), formam uma solução recursiva para a estimativa da probabilidade de distribuição à posteriori, que fornecem uma solução para modelos lineares e gaussianos, mas é computacionalmente intratável para sistemas não-lineares e não-gaussianos. Por esse motivo, métodos de Filtro de Partículas (PF), foram propostos.

3.2.2 Método de Solução por Filtro de Partículas

O Método Filtro de Partículas é uma técnica de Monte Carlo para solução de problemas de estimação. A ideia chave é representar uma função densidade *a posteriori* por um conjunto de amostras (partículas) aleatórias com pesos associados e calcular as estimativas baseadas nestas amostras e pesos (ZHAO; HUANG; LIU, 2014).

Neste método de filtragem, as partículas são os possíveis estados do processo e podem ser representadas por um conjunto de pontos, $x_{0:k}^i$, $i = 1, \dots, N$, com seus pesos associados, w_k^i , $i = 1, \dots, N$, onde N é o número total de partículas e $x_{0:k}$, $k = 1, \dots, t_f$ é o conjunto de estados até o instante final t_f . Para cada conjunto

de partículas os pesos são normalizados $\sum_i^N w_k^i = 1$ e a distribuição *a priori* no instante k pode ser aproximada por (KAPIO; SOMERSALO, 2004; RISTIC; ARULAMPALAM; GORDON, 2004):

$$\pi(x_k | z_{1:k}) \approx \sum_{i=1}^N w_k^i \delta(x_k - x_k^i) \quad (3.36)$$

Na equação, $\delta(\bullet)$ é a função delta de Dirac. O princípio da amostragem por importância é utilizado para aproximar os pesos da distribuição *a posteriori* $\pi(x_k | z_k)$ que foram definidos por (RISTIC; ARULAMPALAM; GORDON, 2004):

$$w_k^i \propto w_{k-1}^i \frac{\pi(z_k | x_k^i) \pi(x_k^i | x_{k-1}^i)}{q(x_k^i | x_{k-1}^i, z_k)} \quad (3.37)$$

Nessa equação, $q(\bullet)$ é a densidade de importância que é assumida ser um processo Markoviano. A escolha ótima da densidade de importância, que minimiza a variância dos pesos por importância condicionados em x_{k-1}^i e z_k é dada por $q(x_k^i, z_{k-1}^i, z_k) = \pi(x_k^i | x_{k-1}^i, z_k)$. Entretanto, para muitos problemas práticos, esta escolha ótima é analiticamente intratável. Então a escolha mais conveniente e mais utilizada consiste em utilizar a densidade de importância como sendo a densidade de transição, isto é, $q(x_k^i, z_{k-1}^i, z_k) = \pi(x_k^i | x_{k-1}^i)$. Sendo assim, a Equação (3.37) fica reduzida a (CHEN; MORRIS; MARTIN, 2005):

$$w_k^i \propto w_{k-1}^i \pi(z_k | x_k^i) \quad (3.38)$$

Esse tipo de filtro de partícula é conhecido como Filtro de Amostragem por Importância Sequencial (SIS) (KAPIO; SOMERSALO, 2004).

A aplicação do Filtro SIS pode resultar em um problema de degeneração, onde, após algumas evoluções do algoritmo, poucas partículas têm pesos importante. A degeneração resulta em um grande esforço computacional para atualizar partículas que contribuem muito pouco para a aproximação da função de densidade posterior (SHAO; HUANG; LEE, 2010). Este problema pode ser resolvido pela seleção das melhores partículas através de alguma técnica de reamostragem. O filtro baseado nesta técnica é chamado filtro de amostragem e reamostragem por importância (SIR) (GORDON; SALMOND; SMITH, 1993).

O processo de reamostragem envolve o mapeamento de medidas aleatórias $\{x_k^i, w_k^i\}$ em $\{x_k^{i*}, 1/N\}$ com pesos uniformes, onde partículas de baixo peso são eliminadas e as de peso maiores são replicadas (ZHAO; HUANG; LIU, 2014).

A Figura 3. 2 apresenta o processo de reamostragem das partículas, onde quatro aspectos são levados em conta: (1) são as partículas com peso uniforme no instante

de tempo $t = t_n$; (2) pesos das partículas atualizados após as medições; (3) Reamostragem: partículas com menor peso são descartadas e as de maior peso são replicadas e originam novas partículas próximas às regiões de maior probabilidade; (4) após a reamostragem, as partículas ganham peso uniforme para o processo evolutivo no instante de tempo $t = t_{n+1}$.

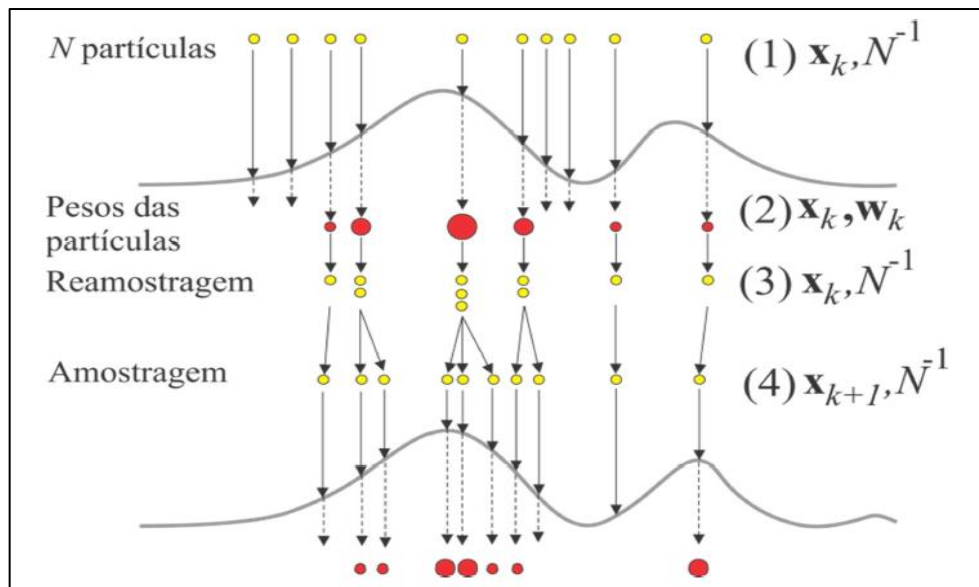


Figura 3. 2: Processo de Reamostragem Fonte: COSTA,2015

A reamostragem no filtro SIR reduz o efeito degenerativo das amostras ao replicar as partículas com pesos maiores. No entanto, um outro problema pode surgir uma vez que, como as partículas com pesos maiores são replicadas muitas vezes, isso pode levar ao empobrecimento amostral já que a amostra resultante apresenta uma grande quantidade de partículas oriundas do mesmo ponto. Nos casos em que o modelo evolução apresente um baixo nível de ruído, esse problema pode ser bastante significativo (SILVA, 2012).

Para solucionar o problema de empobrecimento amostral, Pitt e Shephard (1999) desenvolveram uma variação do filtro SIR, o Filtro ASIR (Amostragem e Reamostragem por Importância Auxiliar). O diferencial deste filtro é a adição de uma etapa de reamostragem no tempo $k-1$ utilizando as medidas disponíveis no tempo k antes das partículas avançarem para o tempo k . Dessa forma a solução do problema direto em cada etapa de evolução de estado é obtida duas vezes o que aumenta o tempo computacional se comparado com o filtro SIR.

3.3 Comentários Finais

Neste capítulo, foram apresentados os fundamentos dos principais assuntos abordados ao longo do presente trabalho, objetivando demonstrar a base teórica para aplicação de um sistema de Simulação e Monitoramento para o processo de desidratação catalítica do etanol.

Primeiro foi apresentado o Método Numérico utilizado para discretização da variável espacial: o Método da Colocação Ortogonal. A utilização de um menor número de pontos de colocação faz com que a solução desse método seja mais rápida que a solução pelo método das diferenças finitas, o que torna sua aplicação mais vantajosa, em termos de tempo e custo computacional, nos processos em reator de leito fixo. Outra vantagem desse método é que os pontos de colocação são definidos internamente pelo próprio método como as raízes de um polinômio ortogonal. Os mais usuais são o Polinômio de Jacobi e de Legendre. Neste contexto, como o processo em estudo ocorre em um reator de leito fixo, se justifica a aplicação do método da colocação ortogonal para discretização do modelo.

Na sequência, foi apresentado a formulação do problema de estimativa de estado que é representado por um modelo observação e um modelo evolução. O objetivo é determinar a distribuição à posteriori a partir de um estado inicial e medidas observadas. No caso de sistemas não-lineares e não-gaussianos é utilizado o algoritmo do filtro de partículas para solução do problema de estimativa de estado. Neste método o cálculo da estimativa é baseado em um conjunto de partículas (amostras) e seus pesos.

As equações do modelo do processo de desidratação catalítica do etanol em reator de leito fixo são obtidas do balanço de massa e energia (esse tópico será melhor discutido no próximo capítulo) e formam um sistema de equações diferenciais parciais (EDP) e não-linear, o que explica a utilização do filtro de partículas no esquema de monitoramento desse processo.

No próximo capítulo, é apresentado a metodologia (entre elas a modelagem do reator de leito fixo) para se atingir os objetivos propostos.

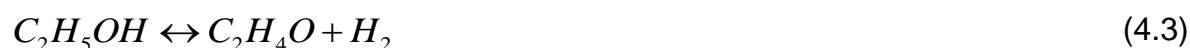
4. METODOLOGIA

Resumo: Este capítulo irá se basear na apresentação do modelo proposto para um reator de leito fixo para a desidratação do etanol a eteno; na discretização, considerando o método da colocação ortogonal para aproximação do termo espacial; e simulação desse modelo, utilizando uma cinética de reação, levando em conta as reações paralelas mais frequentes desse processo. A consistência do modelo e o efeito dos parâmetros operacionais é verificado por meio da análise de sensibilidade e comparação com trabalhos da literatura. Posteriormente, é investigado o melhor posicionamento do sensor de temperatura para o problema de estimativa de estado. O perfil das temperaturas, concentrações e desvios são estimados pela aplicação do filtro SIR e a performance do filtro é avaliada pelo critério TER.

4.1. Modelagem do Processo

4.1.1. Modelo Cinético

O modelo cinético e as reações consideradas no processo de desidratação do etanol adotados neste trabalho foram baseados no trabalho de Kagyrmanova *et al.* (2011). Os estudos experimentais do seu trabalho revelaram que os principais produtos da desidratação de etanol sobre a superfície do catalisador à base de alumina, são eteno, etoxietano, etanal, hidrogênio e butenos, como mostrado nas Equações das reações (4.1) a (4.5).





Com o objetivo de facilitar a notação das espécies químicas a seguinte referência é utilizada:

Tabela 4. 1 - Notação de Referência das espécies químicas

Espécie Química	Notação	Espécie Química	Notação
C_2H_5OH - Etanol	1	C_2H_4O - Etanal	5
C_2H_4 - Etileno	2	H_2 - Hidrogênio	6
H_2O - Água	3	C_4H_8 - Butenos	7
$(C_2H_5)_2O$ - Etoxietano	4	—	—

No estudo cinético de Kagyrmanova *et al.* (2011), não foram adotadas as reversibilidades das reações supracitadas. Esses fenômenos são considerações feitas por Maia *et al.* (2016) na implementação dos seus modelos cinéticos e são também tomadas aqui neste trabalho.

O modelo cinético em questão está baseado na lei de ação das massas (JÄRVINEN *et al.*, 2016), onde as reações são consideradas elementares e suas ordens são estabelecidas por seus coeficientes estequiométricos, gerando assim a expressão da taxa de cada reação, descritas nas Equações (4.6) a (4.10) (MAIA *et al.*, 2016).

$$R_1 = k_{1,D}C_1 - k_{1,R}C_2C_3 = k_{1,D} \left(C_1 - \frac{1}{K_{c_1}} C_2C_3 \right) \quad (4.6)$$

$$R_2 = k_{2,D}C_1^2 - k_{2,R}C_3C_4 = k_{2,D} \left(C_1^2 - \frac{1}{K_{c_2}} C_3C_4 \right) \quad (4.7)$$

$$R_3 = k_{3,D}C_1 - k_{3,R}C_5C_6 = k_{3,D} \left(C_1 - \frac{1}{K_{c_3}} C_5C_6 \right) \quad (4.8)$$

$$R_4 = k_{4,D}C_4 - k_{4,R}C_2^2C_3 = k_{4,D}\left(C_4 - \frac{1}{K_{c_4}}C_2^2C_3\right) \quad (4.9)$$

$$R_5 = k_{5,D}C_2^2 - k_{5,R}C_7 = k_{5,D}\left(C_2^2 - \frac{1}{K_{c_5}}C_7\right) \quad (4.10)$$

Nessas equações, o R_j ($j=1,2,\dots,5$) é a taxa de reação em $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$, k_j é a velocidade específica da reação com os subscritos D e R indicando reação direta e reversa, respectivamente, C_i ($i=1,2,\dots,7$) é a concentração de cada espécie e K_{c_j} é a constante de equilíbrio químico em termos de concentração que é definida como a razão entre a velocidade específica direta e inversa da reação e é dado pela Equação (4.11)

$$K_{c_j} = \exp\left(\frac{\Delta H_{j,T_0}}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) - \frac{\Delta G_{j,T_0}}{RT_0}\right) C^{oDO_j} \quad (4.11)$$

Em que C° é a concentração padrão em mol/m^3 do gás ideal na pressão de referência ($P^\circ=1 \text{ atm}$) e temperatura de referência ($T^\circ=298,15\text{K}$). DO é a diferença entre a ordem da reação direta (OD) e a ordem da reação reversa (OR). $\Delta H_{j,T_0}$ é o calor de formação molar da reação química “j” e $\Delta G_{j,T_0}$ é a variação da energia de Gibbs padrão da reação “j” na temperatura de referência (T°).

4.1.2. Modelo do Reator de Leito Fixo

O modelo que será utilizado é um modelo de reator tubular proposto por Schwaab *et al.* (2009). O modelo possui dispersão axial mássica e térmica, operando sobre troca térmica. As suas descrições são realizadas com base em um modelo dinâmico, pseudo-homogêneo e unidimensional. Ao final o modelo é constituído por um sistema algébrico-diferencial com equações parciais, não lineares, resultantes dos balanços de massa, energia e quantidade de movimento, além de equações constitutivas.

Algumas hipóteses simplificadoras adotadas por Maia *et al.* (2016) também foram levadas em consideração neste trabalho, tais como: sistema pseudo-homogêneo unidimensional com dispersão axial mássica e térmica; coeficiente efetivo de difusão mássica e de condutividade térmica constantes; apenas a capacidade térmica da mistura reacional é considerada; atividade do catalisador constante; dissipação de calor pelas forças viscosas e pela difusão mássica desprezível; fluido newtoniano; e gás ideal. Outras considerações adotadas neste trabalho também foram: velocidade axial constante e pressão total do sistema constante, temperatura da camisa de aquecimento variante com tempo segundo a Equação (4.14).

Com base nas hipóteses simplificadoras acima mencionadas, o modelo utilizado é representado por:

- Balanço de Massa por Componente

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial(F_i)}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_M \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) + \sum_{j=1}^5 \nu_{i,j} R_j \quad (4.12)$$

- Balanço de Energia do Reator

$$\begin{aligned} \left[(1-\varepsilon) \rho_s C_{P,S} + \varepsilon \rho_M C_{P,M} \right] \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_M v C_{P,M} \frac{\partial T}{\partial z} \\ = \frac{\partial}{\partial z} \left(k_H \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{4U}{D_t} (T_c - T) + \sum_{j=1}^5 (-\Delta \bar{H}_j) R_j \end{aligned} \quad (4.13)$$

- Balanço de Energia da Camisa

$$\rho_c V_c C_{P,c} \frac{\partial T_c}{\partial t} = q_c \rho_c C_{P,c} (T_{cf} - T_c) + U_c A_c (T - T_c) \quad (4.14)$$

- Equação do Fluxo Molar

$$F_i = v C_i \quad (4.15)$$

Na equações acima apresentadas, F_i é a vazão volumétrica que é dada pela Equação (4.46). O índice i faz referência as espécies ($i=1,2,\dots,7$), o índice j faz referência ao

número de reações ($j=1,2,\dots,5$), e n ao número de variáveis envolvidas. ρ_M , ρ_s e ρ_c são as massa específica da mistura, do sólido e do fluido de aquecimento, respectivamente; v é a velocidade média da mistura reacional; C_i é a concentração molar da espécie i ; D_M o coeficiente efetivo de difusão mássica; v_{ij} é o coeficiente estequiométrico; R_j é a taxa cinética química para a reação j ; ε é a porosidade; $C_{P,M}$, $C_{P,S}$ e $C_{P,C}$ são, respectivamente, a capacidade calorífica específica da mistura, do sólido e do fluido de aquecimento à pressão constante; T a temperatura do sistema; T_v a temperatura da vizinhança; $T_{c,f}$ a temperatura de alimentação da camisa; k_H é o coeficiente de condutividade térmica; U a energia interna molar; U_c a energia externa molar; D_t é o diâmetro total do leito; ΔH_j é o calor molar de formação da reação química j ; D_p diâmetro da partícula; R é a constante universal dos gases; ; A_c a área de troca térmica; e q_c é a vazão volumétrica da camisa de aquecimento.

Condições Iniciais:

$$C_i(z,t) = C_{i0}(z) \quad (4.16)$$

$$T(z,t) = T_0(z) \quad (4.17)$$

$$T_c(z,t) = T_{c,0}(z,0) \quad (4.18)$$

C_{i0} , T_0 e $T_{c,0}$ são o perfil de concentração, temperatura do reator e temperatura da camisa no tempo inicial t_0 .

As condições de contorno para a concentração, temperatura e pressão, na entrada e na saída do reator são dadas por:

$$z = 0; \quad vC_{if}(t) = vC_A(0,t) - D_M \frac{\partial C_i(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=0}; \quad \forall t \quad (4.19)$$

$$z = L; \quad \frac{\partial C_i(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0; \quad \forall t \quad (4.20)$$

$$z = 0; \quad \rho_M v C_{P,M} T_f(t) = \rho_M v C_{P,M} T(0,t) - k_H \frac{\partial T(t,z)}{\partial z} \Big|_{z=0}; \quad \forall t \quad (4.21)$$

$$z = L; \quad \frac{\partial T(t, z)}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0; \quad \forall t \quad (4.22)$$

C_{if} é a concentração da espécie i e T_f a temperatura na alimentação do processo. Uma vez que para $z=0$ as condições de contorno indicam processos de advecção e dispersão na entrada do reator (Condições de Robin), para $z = L$ as condições indicam ausência de dispersão axial mássica e térmica na saída do reator (Condições de Neumann).

As propriedades termodinâmicas, a variação da entalpia padrão para cada reação j (ΔH_j) e capacidade calorífica específica da mistura ($C_{P,M}$) são obtidas pelas Equações (4.23) a (4.26)

$$\Delta H_j = \Delta H_{j,T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_{P,j} dT \quad (4.23)$$

$$C_{P,M} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i \alpha_i + T \sum_{i=1}^n C_i \beta_i + T^2 \sum_{i=1}^n C_i \gamma_i + T^3 \sum_{i=1}^n C_i \delta_i}{\sum_{i=1}^n C_i M_i} \quad (4.24)$$

$$\Delta C_{P,j} = \sum_{i=1}^n \nu_{i,j} C_{P,i} \quad (4.25)$$

$$C_{P,i} = \alpha_i + \beta_i T + \gamma_i T^2 + \delta_i T^3 \quad (4.26)$$

As equações constitutivas em relação ao diâmetro equivalente da partícula (D_p), ao volume da partícula do catalisador (V_{cat}), à porosidade (ε), ao coeficiente efetivo de difusão mássica (D_M) e ao coeficiente efetivo de condutividade térmica (k_H) consideradas no trabalho de Maia *et al.* (2016), também foram consideradas no presente trabalho e estão apresentadas na Tabela 4. 2

Tabela 4. 2 - Equações Constitutivas

Nome/Símbolo	Definição	Descrição
Diâmetro Equivalente da partícula (D_p)	$D_p = \left(\frac{6 * V_{cat}}{\pi} \right)^{1/3}$	Diâmetro de uma esfera perfeita.
Volume do Catalisador (V_{cat})	$V_{cat} = \frac{\pi D_{cat}^2}{4} L_{cat}$	—
Fração de vazios ou porosidade (ε)	$\varepsilon = 0,38 + 0,078 \left[1 + \frac{(D_t/D_p - 2)^2}{(D_t/D_p)^2} \right]$	Equação empírica de <i>Haugley e Beveridge</i> (FROMENT e BISCHOFF, 1990)
Coeficiente efetivo de difusão mássica (D_M)	$D_M = D_{0M} \frac{T^{3/2}}{P}$	—
Coeficiente efetivo de condutividade térmica (k_H)	$k_H = k_{0H} T^{1/2}$	—

Nas equações da tabela acima: D_t é o diâmetro do leito, D_{0M} é o fator de difusividade mássica efetiva, e k_{0H} é o fator efetivo de condutividade térmica. Os parâmetros D_{0M} e k_{0H} foram estimados no trabalho de Maia *et al.*,(2016) e seus valores estão apresentados na próxima seção.

4.1.3. Parâmetros do Processo

Os dados utilizados para a simulação do processo foram baseados no trabalho de Maia *et al.* (2016), e estão apresentados nas Tabela 4. 3 a Tabela 4. 6

Tabela 4. 3 - Parâmetros estruturais do reator

Parâmetros	Valor	Unidade
------------	-------	---------

Massa de catalisador - m_{cat}	0,330	Kg
Massa específica do catalisador - ρ_{cat}	500	Kg.m ⁻³
Diâmetro do catalisador - D_{cat}	3×10^{-3}	m
Comprimento do catalisador - L_{cat}	$5,5 \times 10^{-3}$	m
Comprimento do leito – L	1,209	m
Diâmetro do leito - D_t	$4,077 \times 10^{-2}$	m

Tabela 4. 4 - Parâmetros Operacionais do Processo

Parâmetros	Valor	Unidade
Vazão mássica de etanol virgem - \dot{m}	$3,611 \times 10^{-4}$	kg s ⁻¹
Temperatura do refrigerante - T_c	420	°C
Temperatura de alimentação do refrigerante – T_{0c}	420	°C
Temperatura de alimentação - T_f	400	°C
Temperatura Inicial - T_0	400	°C
Pressão de alimentação - P_f	121590	Pa
Pressão de alimentação - P_0	121590	Pa
Fração mássica do etanol na alimentação - w_{1f}	0,96	–
Fração mássica do etanol inicial - w_{10}	0,96	–
Fração mássica da água na alimentação - w_{3f}	0,04	–
Fração mássica da água inicial - w_{30}	0,04	–

Tabela 4. 5 - Parâmetros Cinéticos da Reação

Reações "j"	1	2	3	4	5
$k_{0j,D}$	$4,4 \times 10^2$	$6,4 \times 10^{-1}$	$2,3 \times 10^2$	$2,3 \times 10^6$	$9,8 \times 10^{-5}$
$E_{aj,D}$ (J mol ⁻¹)	147700	101000	138400	135000	113700

Tabela 4. 6 - Parâmetros Fluidodinâmicos do Reator

Parâmetros	Valor	Unidade
D_{0m}	3×10^{-2}	$m^2 s^{-1} Pa K^{-1,5}$
k_{0H}	4×10^{-1}	$W m^{-1} K^{-1,5}$
U_T	25	$W m^{-2} K^{-1}$

Após a apresentação do modelo, suas condições de contorno e iniciais, das equações constitutivas e dos parâmetros operacionais, pode-se proceder a simulação do processo para solução do sistema resultante.

4.2. Simulação do Processo

A solução do sistema de equações do modelo para a desidratação catalítica do etanol, foi realizada através do Método das Linhas (SAUCEZ; WOUWER; ZEGELING, 2005), que consiste em duas etapas: discretização dos termos das derivadas parciais no espaço e solução do sistema modificado de equações.

Na primeira etapa, o trabalho considerou o Método da Colocação Ortogonal (RICE; DO, 1995) para aproximar globalmente os termos relacionados a dispersão e convecção mássica e térmica ao longo da direção axial. Para isto, foi necessário adimensionalizar todas as variáveis do modelo, especialmente na direção axial no intervalo de $[0,1]$. Neste domínio, os pontos de colocação foram determinados como os zeros do polinômio ortogonal de Legendre deslocado, ou seja, aplicado somente no intervalo de $[0, 1]$, e não no intervalo total de aplicação do polinômio $[-1, 1]$. Além disso, devido ao grande número de parâmetros e a complexidade inerente do processo, o modelo foi adequadamente adaptado utilizando condições de referência.

4.2.1. Adimensionamento do Modelo

Os grupos adimensionais das variáveis independentes e dependentes em relação aos seus respectivos valores de referência foi dado por:

$$\begin{aligned}
\tau &= \frac{t}{\tau_R}, & x &= \frac{z}{L}, & \theta &= \frac{T}{T_{ref}}, & y_i &= \frac{C_i}{C_{ref}} \\
\tau_R &= \frac{L}{v_{ref}}, & w &= \frac{v}{v_{Ref}}, & \theta_c &= \frac{T_c}{T_{ref}}, & \phi &= \frac{\rho}{\rho_{Ref}}
\end{aligned}$$

E do adimensionamento das Equações do modelo (4.12) a (4.14) e suas condições de contorno (Equações (4.19) a (4.22)), obteve-se as equações adimensionalizadas a seguir:

$$\frac{\partial y_i}{\partial \tau} = -w \frac{\partial (y_i)}{\partial x} + \frac{1}{Pe_M} \frac{\partial^2 y_i}{\partial x^2} + \sum_{j=1}^5 v_{i,j} Da_j r_j \quad (4.27)$$

$$\left[(1-\varepsilon) C_s + \varepsilon \phi \right] \frac{\partial \theta}{\partial \tau} + w \phi \frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{1}{Pe_H} \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \beta_T (\theta_v - \theta) + \sum_{j=1}^5 B_j Da_j r_j \quad (4.28)$$

$$\frac{\partial \theta_c}{\partial \tau} = B_1 (\theta_{cf} - \theta_c) - B_2 (\theta_c - \theta) \quad (4.29)$$

Condições de contorno adimensionais:

$$x = 0; \quad y_{if}(\tau) = y_i(0, \tau) - \frac{1}{Pe_M} \frac{\partial y_i(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (4.30)$$

$$x = 1; \quad \frac{\partial y_i(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=1} = 0 \quad (4.31)$$

$$x = 0; \quad \theta_f(t) = \theta(0, \tau) - \frac{1}{Pe_H} \frac{\partial \theta(\tau, x)}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (4.32)$$

$$x = 1; \quad \frac{\partial \theta(t, x)}{\partial x} \Big|_{x=1} = 0 \quad (4.33)$$

Em que r_j é a taxa de reação adimensional para cada reação química “j”. Os outros termos que aparecem no modelo adimensionado são os parâmetros adimensionais que estão apresentados na Tabela 4. 7

Tabela 4. 7 - Parâmetros Adimensionais

Nome	Definição	Descrição
Nº de Péclet Mássico (Pe_M)	$Pe_M = Lv_{ref} / D_M$	Advecção x Difusão (mássica)
Nº de Péclet Térmico (Pe_H)	$Pe_H = L\rho_{ref}v_{ref}C_{P,M} / k_{H,ref}$	Advecção x Difusão (térmica)
Nº de Damköhler (Da_j)	$Da_j = \frac{L}{v_{ref}} k_{0j,D} T_{ref}^{OD} \theta^{OD} e^{\gamma_j/\theta} C_{cat} C_{ref}^{OD-1}$	Reacional x Transporte (tempo)
Energia de ativação adimensional (γ_j)	$\gamma_j = Ea_j / RT_{ref}$	—
Temperatura adiabática adimensional (B_j)	$B_j = (-\Delta H_j) C_{ref} / \rho_{ref} C_{P,M} T_{ref}$	Reacional x Capacidade (térmica)
Coeficiente de troca térmica adimensional (β_T)	$\beta_T = 4UL / D_t \rho_{ref} v_{ref} C_{P,M}$	Troca x Capacidade (térmica)
—	$C_s = \rho_s C_{P,s} / \rho_{ref} C_{P,M}$	Capacidade térmica relativa do leito
Tempo de residência adimensional (B_1)	$B_1 = Lq_c / v_{ref} V_c$	—
—	$B_2 = B_c L / v_{ref}$	—
Coeficiente de troca térmica externa (B_c)	$B_c = U_c A_c / \rho_c V_c C_{P,c}$	—

Fonte: Maia *et al.*, 2016

Após o adimensionamento, a variável espacial, na direção axial, é discretizada pelo Método da Colocação Ortogonal.

4.2.2. Aplicação do método da colocação ortogonal

As derivadas das funções em qualquer ponto são expressas em termos dos valores das funções nos pontos de colocação e o problema é reduzido a um conjunto de equações matriciais:

$$[\mathbf{S}]\mathbf{Y} = \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial z} \quad (4.34)$$

$$[\mathbf{T}]\mathbf{Y} = \frac{\partial^2 \mathbf{X}}{\partial z^2} \quad (4.35)$$

Em que o termo X corresponde a y_i , e θ .

As matrizes \mathbf{S} e \mathbf{T} foram determinadas pelas Equações (3.24) e (3.25), onde os valores da variável independente são definidos pelas raízes do polinômio ortogonal de Legendre deslocado de grau N . Dessa forma, para os N pontos internos de colocação, determinou-se o sistema de equações discretizadas:

$$\frac{\partial y_i}{\partial \tau} = -[\mathbf{s}^k]^T y_i + \frac{1}{Pe_M} [\mathbf{t}^k]^T y_i + \sum_{j=1}^5 v_{i,j} Da_j r_j \quad (4.36)$$

$$[(1-\varepsilon)C_s + \varepsilon\phi] \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = -w\phi [\mathbf{s}^k]^T \theta + \frac{1}{Pe_H} [\mathbf{t}^k]^T \theta + \beta_T(\theta_v - \theta) + \sum_{j=1}^5 B_j Da_j r_j \quad (4.37)$$

para $k=1,2,\dots,N+2$.

Condições de Contorno discretizadas:

$$x=0; \quad y_{if}(\tau) = y_i(0, \tau) - \frac{1}{Pe_M} [\mathbf{s}^1]^T \frac{\partial y_i(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (4.38)$$

$$x=1; \quad [\mathbf{s}^{N+2}]^T y_i = 0 \quad (4.39)$$

$$x=0; \quad \theta_f(t) = \theta(0, \tau) - \frac{1}{Pe_H} [\mathbf{s}^1]^T \theta \quad (4.40)$$

$$x = 1; \quad \left[\mathbf{s}^{N+2} \right]^T \theta = 0 \quad (4.41)$$

A escolha do número de pontos de colocação foi feita pela análise de convergência de malha, em que, a fim de escolher a melhor proposta com menor custo computacional, diferentes números de pontos internos de colocação foram simulados até a malha de 20 pontos, que corresponde a malha com alto grau de refinamento.

Na segunda etapa, as equações algébrico-diferenciais de índice-1 resultantes foram resolvidas numericamente como funções de tempo com ferramentas do Matlab. Para representar a estrutura do sistema EAD, foi utilizado o conceito da matriz de massa singular, que consiste em uma matriz diagonal, em que cada linha representa uma equação diferencial referente aos pontos discretizados do modelo, enquanto as colunas representam as derivadas das variáveis de estado no tempo (Huang *et al.*, 2008).

O valor de cada componente da diagonal principal da matriz assume um coeficiente binário associado à derivada no tempo. Como as condições de contorno não compreendem derivadas temporais, o coeficiente numérico nesses pontos é nulo, de modo a se obter um sistema de equações algébrico-diferenciais. Além disso, como a cinética considerada compreende reações acopladas, espera-se que as mudanças dinâmicas associadas com as espécies químicas intermediárias sejam mais rápidas do que aquelas relacionadas aos outros estados do modelo. A este respeito, a rotina de integração selecionada é ode15s, uma vez que é adequada para sistemas de equações rígidas (SHAMIRI *et al.*, 2010).

Após a implementação computacional do modelo e da análise de convergência de malha foram realizados testes de consistência do modelo variando as entradas: velocidade de alimentação, temperatura de alimentação e composição da corrente de entrada do reator, a fim de entender a dinâmica do processo.

Os resultados da simulação foram validados considerando parâmetros operacionais importantes, tais como Conversão de Etanol e Seletividade para Etileno. Na sequência, o modelo foi utilizado para selecionar a alocação do sensor de temperatura para melhor monitoramento do processo.

4.3. Monitoramento do Processo

A conversão de etanol e seletividade do etileno nas reações de desidratação catalíticas do etanol podem ser significativamente afetadas, entre outros fatores, pela temperatura do processo e concentração de entrada dos reagentes. Dessa forma, a estimação das variáveis de estado e concentração de alimentação do etanol é essencial para o monitoramento do processo. Assim, o esquema de monitoramento proposto estima as variáveis de estado latentes e as perturbações não medidas através do filtro SIR, a partir de medições de temperatura em um único ponto. Ou seja, o filtro é aplicado para estimar o perfil ao longo do reator das seguintes variáveis de estado: fração molar das sete espécies químicas (y_i) e temperatura (T), bem como a temperatura do fluido de aquecimento (T_c). Além disso, o parâmetro relacionado à fração molar de alimentação de etanol (y_{FI}) deve ser estimado pelo filtro, uma vez que é um distúrbio não medido. O esquema de monitoramento considera apenas uma única medição das temperaturas recolhidas de uma posição do reator e do fluido de aquecimento.

Afim de evitar o crime inverso (KAPIO; SOMERSALO, 2004), os dados de temperatura do reator e do fluido de aquecimento ao longo do tempo, utilizados como medidas observadas (z_k^{obs}), foram obtidos a partir do problema direto baseado na simulação do modelo considerando a malha mais refinada (isto é, a malha com o número mínimo de pontos de colocação necessários para a convergência da malha). Já para o problema de estimação (Problema Inverso), o esquema proposto assume que a simulação para cada partícula amostrada deve ser realizada com menor números de pontos de colocação que o problema direto. Os diferentes refinamentos da malha representam um desafio importante para o esquema de estimação, uma vez que representa incompatibilidade de modelo (ou *model mismatch*) entre os problemas diretos e inversos. Além disso, isto permite reduzir o tempo computacional requerido pelo problema inverso uma vez que é realizado de acordo com o número de partículas da amostra.

Neste trabalho, as medidas observadas são, de fato, pseudo-medidas tomadas em uma posição específica z_{SP} no reator. Posteriormente, na seção referente à colocação do sensor de temperatura do reator, é mostrado que o ponto de medição deve estar localizado no terceiro ponto da malha de onze pontos utilizada para o problema direto.

Esta posição foi escolhida para a localização do sensor devido ao fato de esta região ser considerada crítica à temperatura do reator.

As pseudo-medidas foram calculadas considerando os erros de medição, que foram supostos serem não correlacionados, aditivos, gaussianos, com média zero e desvio padrão constante de 5% da temperatura máxima medida para ambas as temperaturas do reator e do fluido de aquecimento, como mostra a Equação (4.46)

$$y_{m,k} = T_k + \sigma_i \gamma_i \quad (4.42)$$

Nestas representações, T_k é a solução do problema direto em cada instante de tempo, σ_i é o erro das medidas de temperatura e γ_i o erro aditivo normalmente distribuído com média zero e desvio padrão conhecido.

No problema inverso, as partículas foram amostradas considerando o conhecimento a priori do processo (como as suposições iniciais ou as últimas estimativas das variáveis de estado) às quais deve ser adicionada uma incerteza Gaussiana com desvio padrão de 5% dos valores iniciais. O modelo de evolução das variáveis de estado espaciais também foi resolvido por meio do Método de Linhas e Colocação Ortogonal, mas a malha foi definida com apenas 5 pontos de colocação, escolhidos arbitrariamente. É importante destacar que o modelo de evolução para a fração molar de etanol é dado pelo passeio aleatório, como segue:

$$y_{f1,k} = y_{f1,k-1} + \sigma_1 \varepsilon_1 \quad (4.43)$$

Onde σ_1 é o desvio padrão relativo para o modelo evolução e ε_1 são números aleatórios com distribuição uniforme entre $[-1, 1]$.

O esquema de monitoramento proposto utilizando o algoritmo de filtro SIR que foi aplicado à evolução interativa do sistema de k até $k+1$, está resumido na Figura 4. 1.

Na primeira etapa do filtro SIR, no tempo $k=1$, é gerado um conjunto de partículas a partir da distribuição à priori ($t=k-1$) das variáveis de estado e parâmetros. Na sequência, essas partículas são aplicadas ao modelo do processo para solução do problema inverso. Ainda nessa primeira etapa do algoritmo, é possível notar que os pesos são calculados diretamente pela função de verossimilhança W_k , e para o cálculo

desses pesos, a solução do problema inverso para a temperatura do reator e do fluido de aquecimento foi interpolada afim de se identificar a localização da malha de 5 pontos que equivale ao ponto 3 da malha de 11 pontos (Interpolação 1). Subsequente, a etapa de reamostragem é aplicada e a variável a posteriori é a média das melhores partículas. Uma vez definidas a variável a posteriori, elas são novamente interpoladas (Interpolação 2) para comparação gráfica com a variável medida e exata. As interpolações foram feitas por meio da função *interp1* do matlab utilizando o método *cubic*.

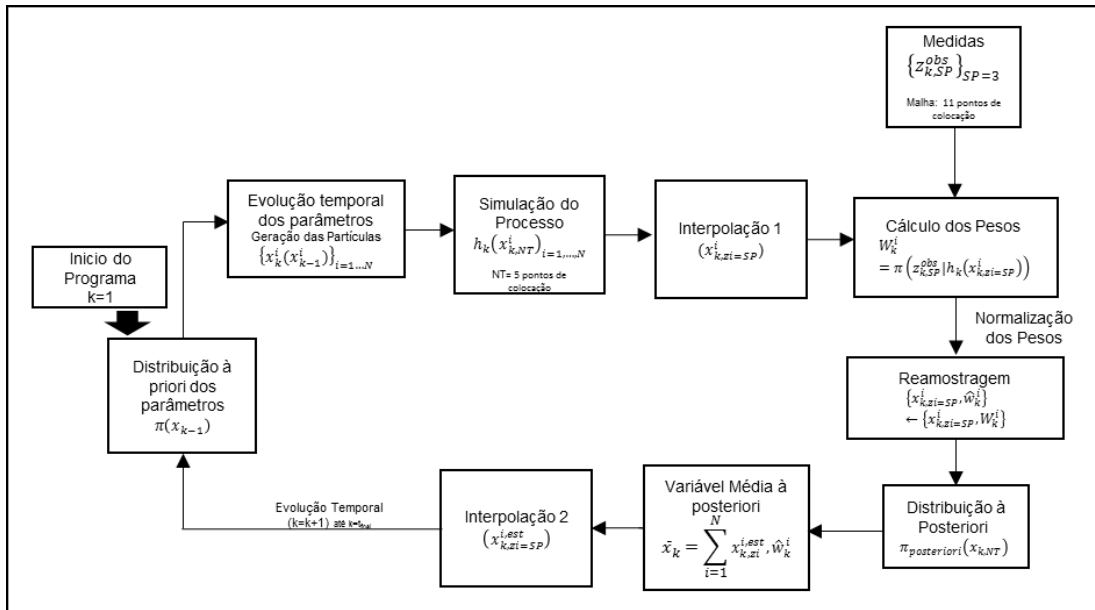


Figura 4. 1 - Representação do Esquema de Monitoramento proposto usando Filtro SIR para a desidratação catalítica do etanol em reator de leito fixo

Foram testados filtros com diferentes números de partículas (10, 50 e 100). O que apresentou melhor performance foi utilizado para solução do problema de estimação. Considerou-se um intervalo de credibilidade de 99% em torno das estimativas, calculado para cada tempo de amostragem pelas Equações (4.44) e (4.45). O desempenho do filtro foi avaliado por meio do critério *TER* (*Total Error Reduction*), apresentado na Equação (4.46).

$$L_{\inf} = y_{est} - 2.576 \cdot \sigma_{est} \quad (4.44)$$

$$L_{\sup} = y_{est} + 2.576 \cdot \sigma_{est} \quad (4.45)$$

$$TER = \left(\sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(y_{m,i} - \hat{y}_i)^2}{\sigma^2}} - \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(y_{est,i} - \hat{y}_i)^2}{\sigma^2}} \right) / \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(y_{m,i} - \hat{y}_i)^2}{\sigma^2}} \quad (4.46)$$

Nas equações acima L_{inf} e L_{sup} são, respectivamente, os limites do intervalo de credibilidade e representa a incerteza das partículas. O critério TER mede a redução dos erros com base nos valores medidos ($y_{m,i}$) e estimados ($y_{est,i}$) em relação aos exatos (\hat{y}_i), considerando o somatório de todas as n variáveis do problema analisado. Quanto mais próximo de 1, melhor terá sido o resultado.

4.4. Comentários Finais

Neste capítulo, foram apresentadas as equações dos modelos cinético e matemáticos, além do adimensionamento e do método numérico utilizado para a simulação do reator. Também foi apresentada a técnica de estimação de estado proposta para monitoramento do processo utilizando o filtro de partículas SIR.

A intenção desse estudo é observar o comportamento do reator e sua capacidade de predição para diferentes situações, permitindo assim uma melhor compreensão das possibilidades e limitações de suas aplicações, como por exemplo, em estudos de simulação e otimização. No Capítulo 5, são mostrados os resultados obtidos através da simulação e estimação de estado do processo de desidratação catalítica do etanol em reator de leito fixo para produção de etileno verde.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Resumo: Neste capítulo, são apresentados os resultados da simulação e do problema inverso aplicado ao modelo implementado para o processo de desidratação de etanol a eteno em reator catalítico de leito fixo, sob troca térmica.

O processo de desidratação catalítica do etanol considerado neste trabalho resulta em um sistema composto por nove variáveis de estado: sete em relação a composição de cada espécie química, uma em relação a temperatura do reator e uma em relação a temperatura do fluido de aquecimento.

O sistema de equações para concentração e temperatura do reator é um modelo de parâmetros distribuídos, ou seja, são consideradas as variações dessas variáveis ponto a ponto dentro do reator. Entretanto, para a temperatura da camisa, é um modelo de parâmetros concentrados, em que não são consideradas variações espaciais dessa variável. Dessa forma para um número interno de pontos de colocação igual a N , temos um total de pontos igual a $NP = N + 2$ (pontos de colocação mais as 2 condições de contorno) e o total de variáveis considerados no sistema será de $8NP + 1$.

Para o estudo dinâmico, a simulação do problema direto foi utilizada para obter os resultados na saída do reator, por um período de tempo quinze vezes maior que o tempo de residência. As variáveis foram também avaliadas em todo o reator para investigar seus comportamentos espaciais.

Os estudos computacionais para o problema direto e inverso foram realizados no software Matlab, em um computador com processador Intel Core i3-3110M 2,40 GHz, memória RAM 4 GB e SO W10 64 bits.

5.1. Modelagem e Simulação

5.1.1. Convergência de Malha

A variável avaliada espacialmente foi a temperatura e a comparação das simulações foi feita por meio da razão entre a diferença de Temperatura Máxima e Mínima do reator (T_{max} e T_{min}) da malha de 20 pontos e a diferença de T_{max} e T_{min} de cada malha. Os valores de razão entre as diferenças de temperatura, representadas pela razão (20/N), o resíduo e o tempo de simulação (t_s) são apresentados na Tabela 5. 1, de acordo com o número de pontos internos.

Tabela 5. 1 - Análise da convergência de malha considerando valores residuais, razão de temperatura e tempo de simulação

N	Resíduo	Razão(20/N)	t_s (s)
6	2.8294e-013	1.1382	2.9017
11	5.8121e-012	1.0208	4.8788
16	1.6214e-011	1.0359	6.4718
20	2.4434e-011	1.0000	8.5297

É possível observar que o modelo e a abordagem numérica são consistentes, uma vez que os resíduos são praticamente zero para os diferentes números de pontos simulados. Pode-se observar também que com 11 pontos internos o valor da Razão já se aproxima de 1 o que garante que a convergência já foi alcançada. O custo computacional também foi considerado na escolha do número de pontos de colocação, que para 11 pontos é menor se comparado com as malhas de 16 e 20 pontos, dado que o tempo de simulação dessa malha é consideravelmente menor.

Dessa forma, a malha com 11 pontos internos de colocação satisfaz os critérios de convergência da malha e foi escolhida para dar continuidade nas simulações

do presente trabalho. E, portanto, para 11 pontos internos de colocação ($N=11$), a dimensão do problema direto foi de 105 variáveis dinâmicas.

5.1.2. Análise de Consistência do Modelo

Nesta subseção, foram analisados os perfis estacionários da fração molar e da temperatura ao longo do comprimento do reator. Além disso, importantes resultados operacionais do modelo proposto foram comparados com os resultados obtidos por Maia *et al.* (2016) e Kagyrmanova *et al.* (2011), uma vez que estes trabalhos foram a base dos dados e do modelo cinético utilizado no presente estudo.

A Figura 5.1 e Figura 5.2 mostram a evolução dos reagentes e produtos em cada ponto do reator. Nota-se que a reação ocorre quase inteiramente nos primeiros 20% do comprimento do reator.

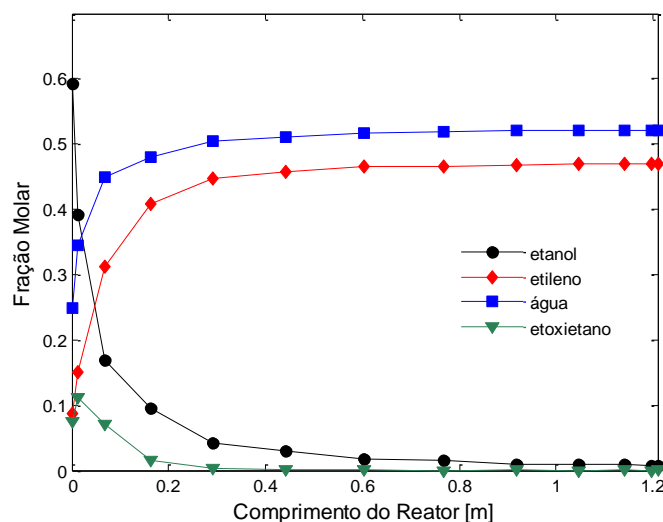


Figura 5. 1 - Perfil estacionário das frações molares ao longo do reator de etanol, eteno, água e etoxietano

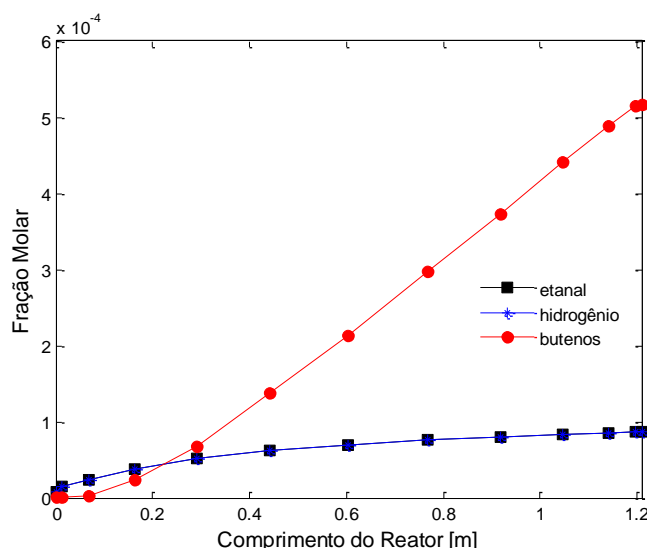


Figura 5. 2 - Perfil estacionário das frações molares ao longo do reator de etanol, hidrogênio e butenos

Na Figura 5.1 pode-se observar uma maior formação de etoxietano logo no início do reator, porém ao longo do reator essa quantidade é reduzida praticamente a zero na saída do processo. Isso acontece, principalmente, pela decomposição desse subproduto em eteno pela reação 4. Como essa reação é endotérmica, ela é favorecida pela temperatura elevada do processo em relação a reação 2, que por sua vez é exotérmica. Além disso, também pode ser visto que o etanol não é totalmente consumido, restando ainda na corrente de saída uma quantidade de aproximadamente 1% do reagente principal, mesmo uma faixa de temperatura favorável, o que sugere que o etanol atingiu sua concentração de equilíbrio. A formação de pequenos subprodutos pode ser observada na Figura 5.2, que mostra o etanol, butenos e hidrogênio com frações inferiores a 0,01 na composição final do produto.

O perfil de temperatura no estado estacionário do reator é mostrado na Figura 5.3. Pode ser observado que, na região onde ocorrem quase todas as reações, há uma rápida redução da temperatura do reator, que caracteriza o caráter fortemente endotérmico do processo de formação de etileno. À medida que a concentração de etanol diminui, a velocidade de reação é reduzida e a temperatura do reator aumenta novamente devido ao efeito de troca térmica com a camisa. O resultado deste processo foi uma corrente de produto consistindo de aproximadamente 52% de água, 47% de etileno e 1% de subprodutos, em

percentagem peso. O comportamento do sistema e os resultados obtidos estão de acordo com os encontrados no trabalho de Maia *et al.* (2016), o que mostra a consistência do sistema implementado.

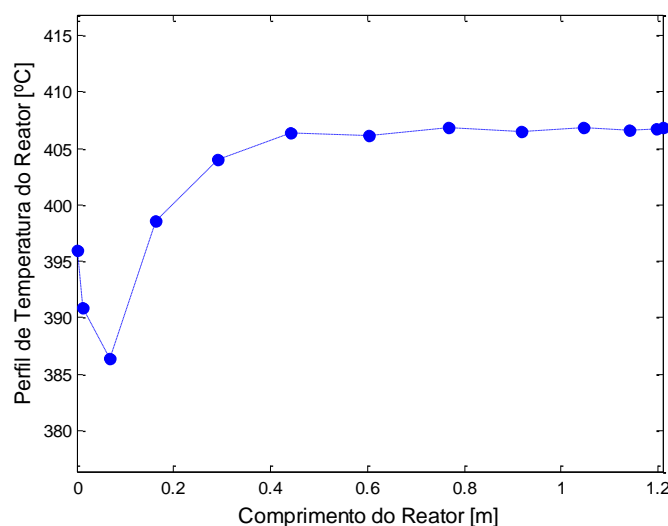


Figura 5. 3 - Perfil estacionário da Temperatura do Reator

Os resultados para a conversão do etanol e a seletividade do etileno são apresentados na TABELA 5.2, onde são comparados com a literatura referenciada. Pode-se observar que os resultados do presente trabalho são equivalentes aos modelos publicados por Kagyrmanova *et al.* (2011) e Maia *et al.* (2016). É importante ressaltar que a hipótese de temperatura da camisa variando manteve o reator mais aquecido espacialmente, o que justifica os melhores resultados para a seletividade de etileno. Este resultado permite afirmar, portanto, que o modelo proposto neste trabalho está validado.

Tabela 5. 2 - Comparação da Conversão e Seletividade com os dados da literatura

Parâmetro de Comparação	Modelo (Kagyrmanova <i>et al.</i> , 2011)	Modelo (Maia <i>et al.</i> , 2016)	Modelo proposto
Conversão de Etanol(%)	98.5	98.7	98.34
Seletividade de Etileno(%)	98.8	98.5	99.7

Seletividade de Etoxietano (%)	0.26	0.21	0.018
Seletividade de Butenos (%)	0.21	0.18	0.10

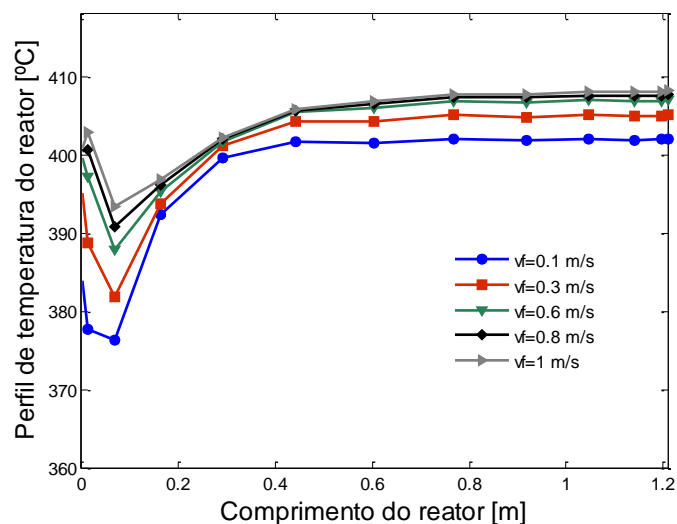
Além disso, no trabalho de Maia *et al.* (2016), a discretização do modelo para este processo foi feita pelo método das diferenças finitas utilizando 100 pontos de discretização. Neste trabalho, o uso da colocação ortogonal com 11 pontos internos mostrou a eficiência deste método na solução de sistemas DAE, com um tempo de simulação mais curto, que neste caso foi de 4,7 s, em relação a 8s, que foi o tempo gasto no trabalho referenciado. Consequentemente, este trabalho apresenta uma solução que requer menor custo computacional, satisfazendo globalmente a estrutura matemática do problema, uma vez que foi tratado como um sistema EAD de índice 1, e não reduzido a um sistema EDO.

5.1.3. Análise de influência dos parâmetros

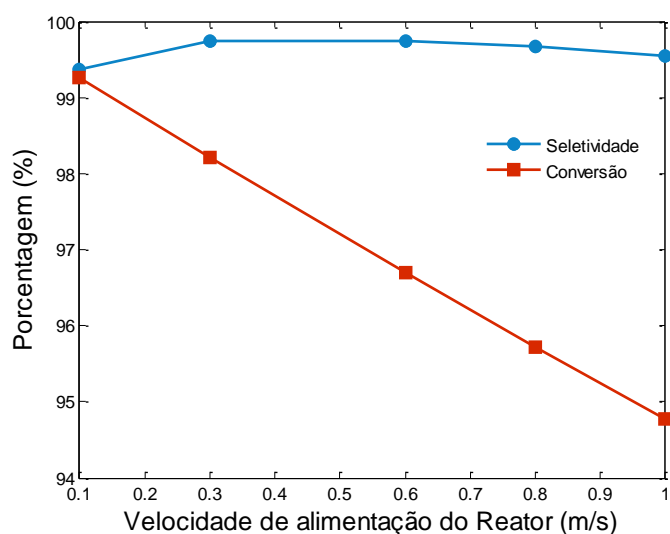
Afim de verificar o efeito dos parâmetros do modelo e as considerações propostas para o processo de desidratação catalítica do etanol, as Figuras 5.4 a 5.6 apresentam a influência da velocidade de alimentação do reator (v_f), da temperatura de alimentação da camisa (T_{vf}) e da composição da corrente de alimentação (y_{fI}), sobre o perfil espacial da temperatura do reator, seletividade de eteno e conversão de etanol.

Na Figura 5. 4 (a), é possível observar que conforme a velocidade de alimentação da mistura reacional aumenta, o reator torna-se mais quente e com uma menor variação de temperatura interna. No entanto, a Figura 5. 4 (b) mostra que mesmo que a seletividade para o etileno permaneça elevada, a conversão de etanol diminui à medida que a taxa de alimentação aumenta. Isto acontece porque quanto maior a velocidade de alimentação, menor o tempo de contato do reagente com o leito catalítico e, consequentemente, menor o tempo de residência e a conversão de etanol. Assim, embora a temperatura do leito seja reduzida perto da entrada do reator, a velocidade de alimentação de 0,3 m/s foi escolhida, arbitrariamente, para dar continuidade aos estudos desse trabalho,

uma vez que para essa velocidade os resultados de conversão de etanol e seletividade de etileno são equivalentes aos obtidos nos trabalhos referenciados.



(a)



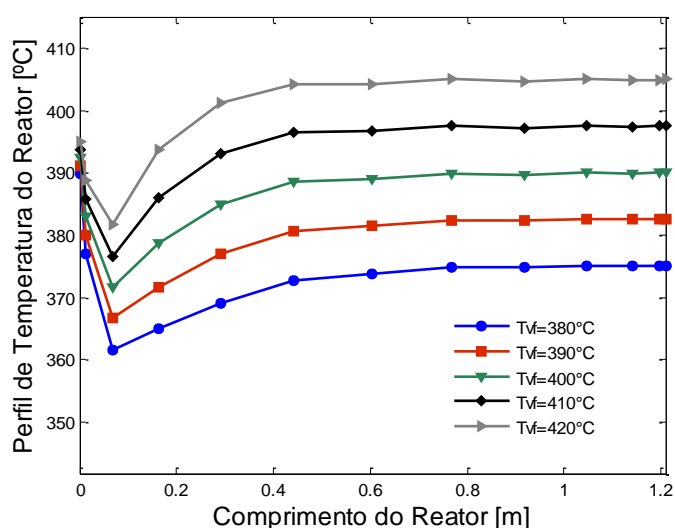
(b)

Figura 5. 4 - Efeito da velocidade de alimentação ($v_f = 0.1, 0.3, 0.6, 0.8, 1.0$ m/s) (a) no perfil de temperatura espacial do reator e (b) na Seletividade para Eteno e Conversão de Etanol.

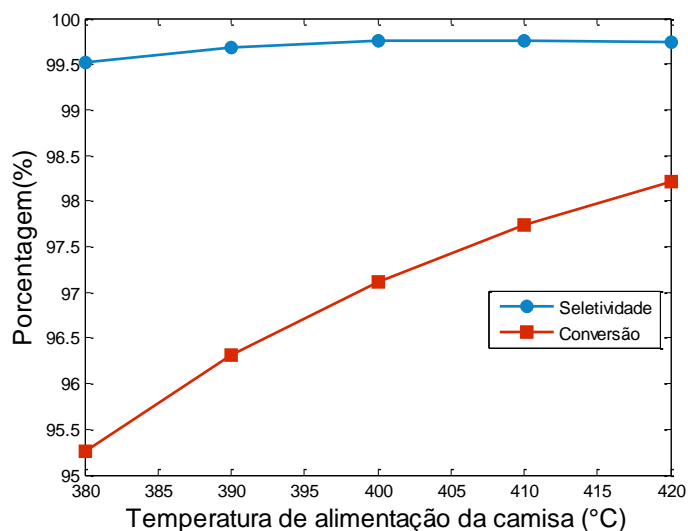
A Figura 5. 5 (a), mostra que, assim como para a velocidade, para maiores temperaturas na entrada da camisa de aquecimento, maior é a temperatura do processo em todo o comprimento do reator. Isso se justifica, porque como a reação, que é endotérmica, ocorre quase totalmente na entrada do reator, uma maior temperatura de alimentação da camisa garante uma maior temperatura

para a troca térmica nesse ponto do reator. Os efeitos da temperatura de alimentação da camisa mais elevada são a redução dos pontos frios e a manutenção da temperatura de todo o reator a um nível favorável para a conversão de etanol.

De acordo com a Figura 5.5 (b), embora a seletividade do etileno não mude muito, para uma maior conversão de etanol, maior é a formação de etileno. No entanto, em processos catalisados pela alumina, para temperatura de alimentação acima de 420°C, a seletividade para etileno começa a diminuir devido um aumento na formação de butenos e outros subprodutos (Kagymanorva *et al.*, 2011). Dessa forma, os testes foram realizados para temperatura de alimentação da camisa até 420°C.



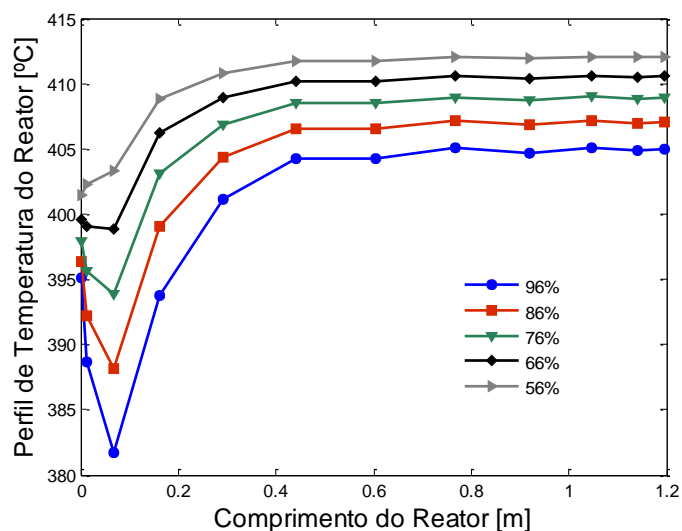
(a)



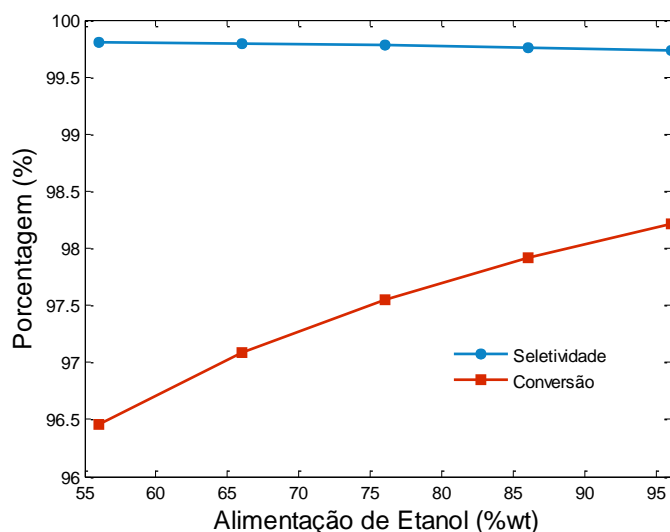
(b)

Figura 5. 5 - Efeito da temperatura de alimentação da camisa ($T_{vf} = 380, 390, 400, 410, 420$ °C) (a) no perfil de temperatura espacial do reator e (b) na Seletividade de Etileno.

O efeito da composição da corrente de alimentação para o reator pode ser analisado na Figura 5. 6. Observa-se que, para maior quantidade de etanol na alimentação do reator, maior é a conversão de etanol, menor é a temperatura no ponto frio, o que está de acordo com o esperado, pois quanto maior a concentração de etanol, maior é a conversão a eteno e consequentemente maior é o consumo de calor pela reação endotérmica. Esses resultados estão de acordo com os resultados obtidos por Kagyrmanorva *et al.* (2011), que diz que maior conversão de etanol e seletividade para etileno são obtidas para concentrações de alimentação de etanol acima de 94%. Esse resultado mostra que o bioetanol resultante da destilação, que se encontra na forma hidratada com 6% de água em peso devido à formação de uma mistura azeotrópica (BNDES; CGEE, 2008), já sai da coluna na composição ideal para o processo de produção de etileno.



(a)



(b)

Figura 5. 6 - Efeito da concentração de alimentação do Etanol (56, 66, 76, 86, 96 wt.%) (a) no perfil de temperatura espacial do reator e (b) na Seletividade de Eteno e Conversão de Etanol.

5.1.4. Localização do sensor de temperatura

O monitoramento da temperatura do reator, durante o processo de desidratação do etanol, pode ser feito através de medições dessa variável com a instalação de um sensor de temperatura em um ponto estratégico do reator. Afim de se obter a melhor posição para instalação do equipamento, foi feita uma análise do

perfil de temperatura ao longo do tempo em alguns pontos do reator como mostrado na Figura 5. 7.

Considerando uma malha com 13 pontos, vale ressaltar que o primeiro e o último pontos estão relacionados às condições de contorno. Pela análise da Figura 5. 7, a posição 3 do reator apresenta uma região fria, onde, devido à característica fortemente endotérmica do processo, a temperatura cai rapidamente e se mantém baixa ao longo do tempo. Uma vez que as baixas temperaturas favorecem a formação do etoxietano no processo de desidratação do etanol, este ponto é considerado um ponto crítico que deve ser monitorado. Dessa forma, afim de se obter melhor monitoramento da temperatura do processo de desidratação catalítica do etanol em reator de leito fixo, este trabalho sugere a instalação do sensor de temperatura na posição espacial 3 do reator, que é equivalente ao comprimento de aproximadamente 0,1 metros do reator.

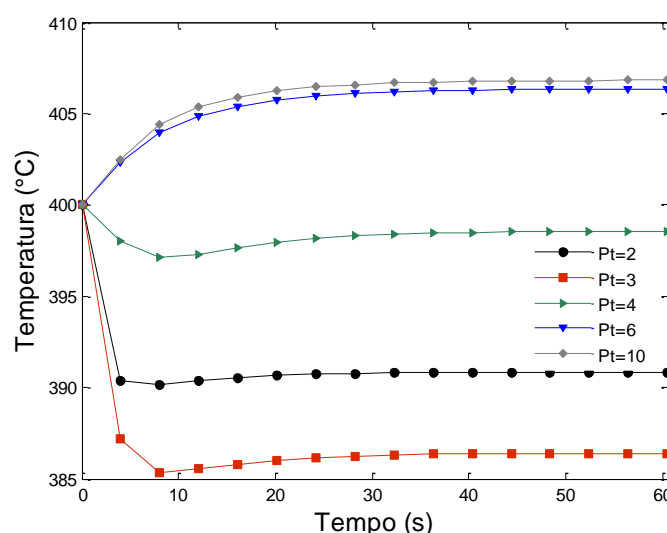


Figura 5. 7 - . Perfil de Temperatura ao longo do tempo em alguns pontos do reator (Pt: posição espacial do reator).

5.2. Problema de Estimação

Três diferentes números de partículas foram avaliados e o filtro de melhor desempenho foi selecionado com base no *Total Error Reduction* (TER). A fim de obter uma comparação equitativa entre os resultados, a sequência temporal de

ruído utilizada para pseudo-medidas foi mantida a mesma. Os resultados dos desempenhos do filtro são mostrados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Resultados do desempenho do filtro

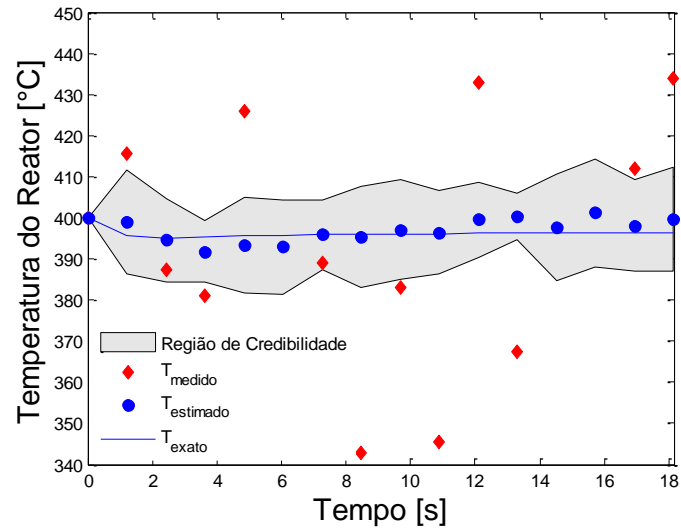
Np (número de partículas)	TER	Tempo do Filtro(s)
10	0.8757	2.68
50	0.9141	11.96
100	0.9147	24.70

Com o aumento do número de partículas de 10 para 50, observou-se um aumento no valor do TER, mostrando uma melhoria no desempenho do filtro. Para 50 e 100 partículas, não houve diferença significativa no valor de TER. Assim, para o problema de estimação, foi selecionado o filtro com 50 partículas, que apresentou o menor desvio entre o valor estimado e o exato (maior TER) e menor tempo computacional.

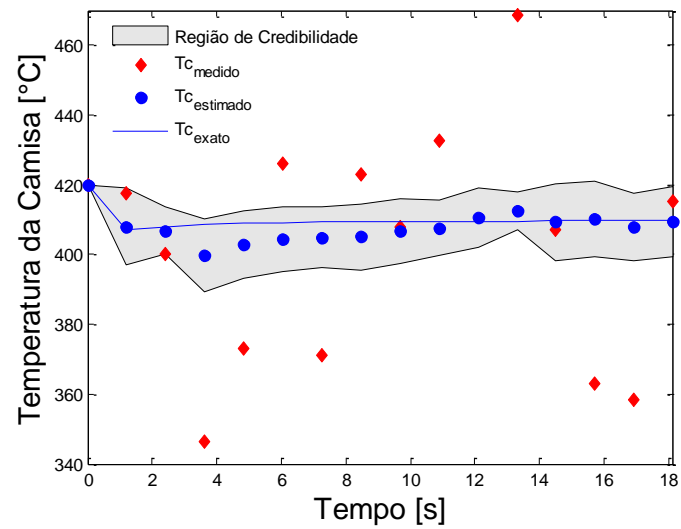
A Figura 5.8 mostra o comportamento dinâmico das variáveis estimadas: (a) temperatura do reator, (b) temperatura do fluido de aquecimento e (c) fração molar de alimentação de etanol. Na sequência, a Figura 5.9 mostra o perfil espacial das variáveis estimadas (a) temperatura do reator e (b) fração molar de etanol. Nessas figuras, os diamantes vermelhos representam os valores medidos (com incerteza), o azul aponta os valores estimados (identificados na segunda interpolação), a linha contínua azul indica o valor exato dado pelo problema direto e a linha preta contínua mais espessa, os valores estimados interpolados. A região demarcada entre as duas linhas finas pretas indica o intervalo de credibilidade de 99% dado pelo problema inverso.

Pode ser visto que, nos perfis dinâmicos, os valores estimados apresentaram ótima concordância com os valores exatos, não só para as variáveis medidas (Temperatura do Reator e Temperatura da Camisa), como também para variáveis não medidas (fração molar de alimentação do etanol). Para os perfis espaciais, nota-se que a partir de medidas com ruídos em um único ponto do sistema, localizado próximo a entrada do reator, o filtro SIR foi capaz de estimar o perfil espacial de Temperatura e Composição de Etanol ao longo de todo o

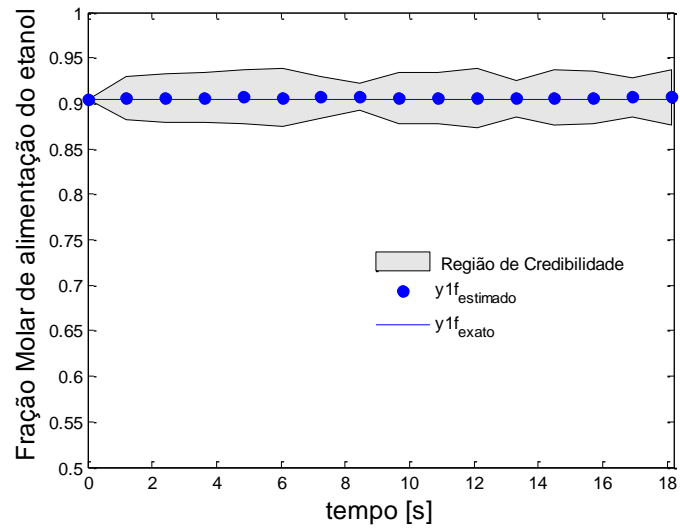
comprimento do reator. Vale ressaltar que a fração molar de etanol é uma variável não medida.



(a)

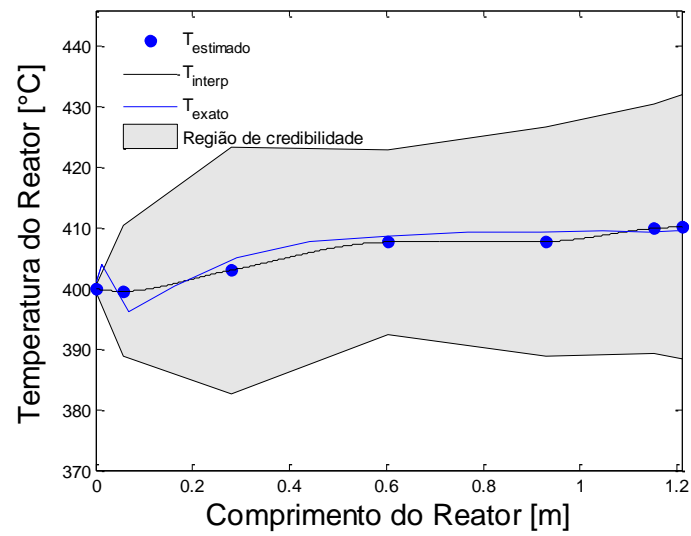


(b)

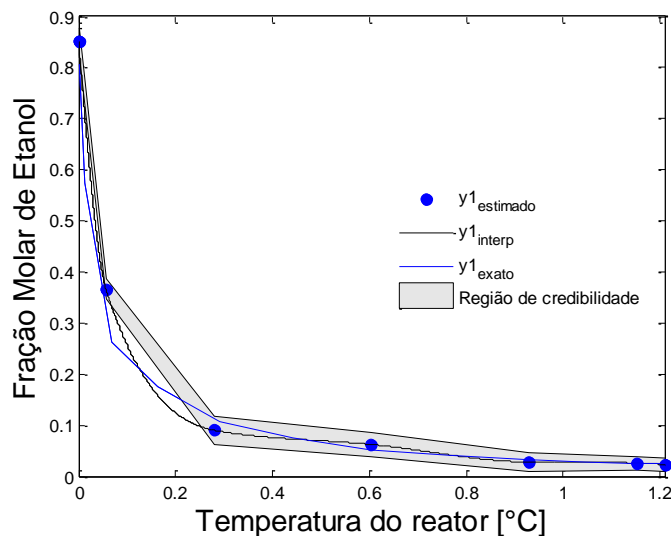


(c)

Figura 5. 8 - Perfil Dinâmico dos valores estimados para (a) Temperatura do Reator, (b) Temperatura da Camisa e (c) Fração Molar de alimentação do etanol



(a)



(b)

Figura 5.9 - Perfil Espacial do valor estimado para (a) Temperatura do Reator e (b) fração molar de etanol

Na Figura 5.9 (a), pode-se observar um menor intervalo de confiança na região próxima ao ponto de medição, que é similar ao intervalo mostrado na Figura 5.8 (a) que mostra o perfil de temperatura pelo tempo. Nota-se também que o intervalo de credibilidade aumenta ao longo do comprimento do reator. Isso está relacionado ao aumento das incertezas de medição, do modelo e das interpolações. Um número maior de partículas no processo de estimativa pode reduzir esse intervalo de credibilidade, mas o aumento do custo computacional não justifica o custo benefício da ferramenta.

Dessa forma, os resultados apresentados mostram que para o nível de 5% de incerteza o problema inverso proporciona um fino intervalo de credibilidade, uma vez que a maioria das medições com incerteza estão fora deste intervalo. Portanto, pode-se afirmar que o filtro SIR foi capaz de reduzir os efeitos do ruído de medição e estimar estados latentes. A fração molar de etanol alimentado não foi considerada como uma variável medida, mas também foi possível estimar seus valores dinâmicos satisfatoriamente, e esta seria uma ferramenta essencial para enfrentar problemas na conversão de etanol. Além disso, é importante ressaltar que, mesmo em face da forte limitação devido a malha de 5 pontos no problema inverso, o esquema de estimação mostrou desempenho robusto.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1. Conclusões

No presente trabalho, foi proposto um modelo fenomenológico para descrever a desidratação catalítica do etanol para produção de etileno verde em reator de leito fixo. O modelo compreende um conjunto de equações algébrico-diferenciais que descrevem a dispersão unidimensional de balanços de massa e energia para o leito do reator e é acoplado a equações termodinâmicas para justificar a reversibilidade das reações químicas. Um modelo simplificado descreve as variações dinâmicas da temperatura do fluido de aquecimento. Além disso, o problema de monitoramento deste processo foi investigado por meio do filtro de partículas SIR, que é realizado com apenas duas medições com incerteza de temperatura em um único ponto como informações do processo.

O comportamento dinâmico e a estabilidade do reator de desidratação catalítica de etanol, incluindo o perfil de temperatura do reator, conversão de etanol e seletividade de etileno foram analisados para diferentes condições de velocidade de alimentação do reator, temperatura de alimentação de fluido de aquecimento e concentração de alimentação de etanol. O efeito destes parâmetros operacionais confirmou elevada conversão de etanol e seletividade do etileno para concentrações de alimentação de etanol superiores a 94% e temperaturas do reator elevadas, mais especificamente entre 380 ° C e 420 ° C. Os métodos das linhas e de colocação ortogonal foram utilizados para resolver as equações do modelo. De acordo com os resultados de simulação obtidos, o modelo é consistente com a literatura, sendo capaz de descrever muito bem o processo em estudo. Além disso, as simulações também permitiram a análise de convergência de malha com 11 pontos internos de colocação e posicionamento do sensor de temperatura no terceiro ponto da malha.

No problema de estimação do estado, para evitar o crime inverso, o filtro SIR foi implementado com uma malha de 5 pontos para o modelo de evolução de estado das partículas. Com relação à diferença entre os refinamentos de malha dos

problemas diretos e inversos, duas etapas de interpolação foram adicionadas ao algoritmo de filtro para obter o ponto exato de comparação entre a pseudo-medidas e as partículas. O desempenho do filtro foi investigado para diferentes números de partículas, a fim de verificar o custo computacional e a redução total do erro. Verificou-se que 50 partículas são suficientes para estimar as temperaturas do reator e da camisa, assim como os perfis de concentração e a concentração de alimentação de etanol, que, por sua vez, não são variáveis medidas. Resultados satisfatórios foram obtidos apesar das limitações causadas pela malha com menor quantidade de pontos no problema inverso. Desta forma, o esquema de estimativa proposto foi capaz de seguir o caminho real do processo.

6.2. Sugestão Para Trabalhos Futuros

Para trabalhos posteriores, como as simulações numéricas dos problemas direto e inverso diferem em termos do número de pontos de colocação, sugere-se a investigação de técnicas de *approximation error model* (AEM) para acrescentar informações ao problema inverso. A consideração de apenas 5 pontos para esse problema pode ter prejudicado a obtenção de um intervalo de credibilidade mais estreito para temperatura do reator, por exemplo. Como as técnicas de AEM permitem caracterizar estatisticamente os erros de aproximação do modelo e incorporar essa informação no algoritmo do filtro de partículas, possivelmente poderá haver melhora da resposta do esquema de estimação. Outro ponto para implementação futura é, como ao longo do comprimento do reator a dinâmica do processo se diferencia, a utilização de diferentes filtros em cada região, ou ainda diferentes números de partículas, permite um estudo mais detalhado na região de maior dinâmica do processo e para a região mais estável o uso de um menor esforço e tempo computacional. Sugere-se também a mudança de plataforma computacional, por exemplo, para Fortran ou C, de modo a diminuir o tempo computacional do problema de estimação, que foi um dos gargalos desta dissertação. Em relação à operação do processo, sugere-se considerar outros cenários de operação do processo. Por exemplo, incorporar modelos cinéticos

de formação de coque sob o leito fixo do reator e avaliar os efeitos dessa nova fonte de perturbações no processo e buscar pontos ótimos de operação para diferentes condições operacionais e também fazer uma análise off-line de diferentes modelos para definição do que melhor representa o processo. Por fim, recomenda-se buscar dados experimentais para caracterização das incertezas de um processo real e empregá-los como medidas no problema de estimação de estado.

7 REFERENCIAS

ALMQUISTA, J., CVIJOVIC, M., HATZIMANIKATIS, V., NIELSEN, J., JIRSTRAND, M. Kinetic models in industrial biotechnology – Improving cell factory performance. **Metabolic Engineering**, v.24, p. 38–60, 2014.

AQUINO, A. D., **Desidratação catalítica do etanol a éter etílico e etileno em alumina**. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia de Campinas, Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1989.

BRASKEM, O Setor Petroquímico. Disponível em: < <http://www.braskem-ri.com.br/o-setor-petroquimico> > Acesso em 06/04/2016.

BRASKEM, A Cana-de-Açúcar. Disponível em: <<http://www.braskem.com/site.aspx/cana-de-acucar> Acesso em 08/04/2016>

BEQUETTE, B.W. **Process Dynamics: Modeling, Analysis and Simulation**. Prentice Hall, 2002.

CARMO, R. W.; BELLOLI, R.; MORSCHABACKER, A. **Polietileno Verde. Boletim de tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens**, Braskem, vol.24-nº1, Março de 2012.

CAREY, G. F. and FINLAYSON, B. A., Orthogonal Collocation on Finite Elements, **Chemical Engineerin Science**, v. 30, p. 587-596, 1975.

CHEN, T.; MORRIS, J.; MARTIN, E. Particle filters for state and parameter estimation in batch processes. **Journal of Process Control**. v.15, p. 665-673, 2005

CHEN, G., LI, S.; JIAO, F.; YUAN, Q. Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over TiO₂/γ - Al₂O₃ catalysts in microchannel reactors. **Catalysis Today**, v. 125, p. 111-119, 2007.

CHEN, Y., WU, Y., TAO, L., DAI, B., YANG, M., CHEN, Z., ZHU, X. Dehydration reaction of bio-ethanol to ethylene over modified SAPO catalysts. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v.16, p.717–722, 2010.

CHINNIYOMPHANICH, U.; WONGWANICH SIN, P.; JITKARNKA, S. Sn_xO_y/SAPO-34 as catalysts for catalytic dehydration of bio-ethanol: impacts of oxidation state, interaction, and loading amount. **Journal of Cleaner Production**, v. 111, p. 23-33, 2016.

COBO, A. J. G., **Desidratação catalítica do etanol a éter etílico em alumina**. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia de Campinas, Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1985.

COSTA, J. M. J., **Problema de estimativa de estado e de estimativa simultânea de modelos e parâmetros em crescimento de tumores**. Tese de Doutorado – Programa de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 2015.

DANCKWERTS, P. V. Continuous flow systems. Distribution of residence times. **Chemical Engineering Science**, v.1, p. 1-13, 1953.

DEWILDE, J. F., Kinetics and Mechanism of ethanol dehydration on γ -Al₂O₃: the critical role of dimer inhibition. **ACS Catalysis**, v. 3, p. 798 – 807, 2013.

DIEESE - Panorama Setorial do Complexo Industrial Químico no Brasil, 2015

DOUCET, A., FREITAS, N., GORDON, N. Sequential Monte Carlo Methods in Practice, **Springer**, New York, 2001.

EPE - Projeção da demanda de energia elétrica para os próximos 10 anos (2015-2024), Nota Técnica DAE 03/15, 2015.

FINLAYSON, B. A., **The Method of Weighted Residuals and Variational Principles**, Academic Press, Inc., 1972.

FOGLER, H.S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 3 ed., LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 2002

FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K.B., **Chemical Reactor Analysis and Design**, 2th ed., John Wiley & Sons, New York, 1990.

GARCIA, C. **Modelagem e Simulação de Processos Industriais e de Sistemas Eletromecânicos**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2005, Disponível em:

<https://books.google.com.br/books?id=PdxwQs6P0nIC&pg=PA13&hl=pt-BR&source=gbs_toc_r&cad=3#v=onepage&q&f=false>. Acesso em 10/04/2016.

GEAR, C. W., **Numerical initial value problems in ordinary differential equations**. Engelwood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1971

GOLAY, S.; DOEPPER, R.; RENKEN, A. Reactor performance enhancement under periodic operation for the ethanol dehydration over γ -alumina, a reaction with a stop-effect. **Chemical Engineering Science**. v. 54, p. 4469–4474, 1999.

GORDON, N.; SALMOND, D.; SMITH, A. F. M. Novel approach to nonlinear and non-Gaussian Bayesian state estimation, **Proc. Inst. Elect. Eng.**, v. 140, p.107–113, 1993.

HANACHI H., LIU J., BANERJEE A., CHEN Y. Sequential state estimation of nonlinear/non-Gaussian systems with stochastic input for turbine degradation estimation. **Mechanical Systems and Signal Processing**. v.72–73, p.32-45, 2016.

HILL, C. G. Jr., **An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design**, John Wiley & Sons, New York, 1977.

HUANG, D., WUNSCH, D.C., LEVINE, D.S., JO, K. **Advanced Intelligent Computing Theories and Applications**, Springer Verlag, New York, 2008.

IRENA, 2013. Technology brief: Bioethylene. IRENA, Abu Dhabi/Paris.
https://www.irena.org/DocumentDownloads/Publications/IRENA-ETSAP%20Tech%20Brief%20I13%20Production_of_Bio-ethylene.pdf
 (accessed 25.03.16).

IRENA, 2015. A background paper to “Renewable Energy in Manufacturing”. IRENA, Abu Dhabi.
http://www.irena.org/remap/IRENA_RE_Potential_for_Industry_BP_2015.pdf .
 (accessed 30.04.16).

ISERMANN, R., BALLÉ, P. Trends in the application of model-based fault detection and diagnosis of technical processes. **Control Eng. Practice**. v.5, p. 709-719, 1997.

JÄRVINEN, M., VISURI, V., HEIKKINEN, E., KÄRNÄ, A., SULASALMI, P., DE BLASIO, C., FABRITIUS, T. Law of Mass Action Based Kinetic Approach for the Modelling of Parallel Mass Transfer Limited Reactions: Application to Metallurgical Systems. **ISIJ International**. v.56, p.1543-1552, 2016.

JAZWINSKI, A.H. **Stochastic Processes and Filtering Theory**, Dover Publication, inc, New York, 1970 Disponível em:
<https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=4AqL3vE2J-sC&oi=fnd&pg=PP1&dq=Stochastic+Processes+and+Filtering+Theory&ots=407OD30A8N&sig=9IYI5QZzHzgVVM3ZUbd4EvfAcp8#v=onepage&q=Stochastic%20Processes%20and%20Filtering%20Theory&f=false> , Acesso em 19/04/2016

JERNBERG, J., NORREGARD, O., OLOFSSON, M., PERSSON, O., THULIN, M. Ethanol Dehydration to Green Ethylene. **COWI and Borealis** – Final Report, 2015.

KAGYRMANOVA, A.P., ZOLOTARSKII, I.A., SMIRNOV, E.I., VERNIKOVSKAYA, N.V. Optimum dimensions of shaped steam reforming catalysts , **Chem. Eng. J.** v.134, p.228–234, 2007.

KAGYRMANOVA, A.P; CHUMACHENKO, V.A, KOROTKIKH, V.N; KASHKIN, V.N; NOSKOV, A.S. Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene: Pilot-scale studies and process simulation. **Chemical Engineering Journal**, v. 176–177, p. 188– 194, 2011.

KAPIO, J., SOMERSALO, E., **Statistical and Computational Inverse Problems, Applied Mathematical Sciences**, Springer-Verlag, 2004

KHATIBISEPEHR, S., HUANG, B., KHARE, S., Design of inferential sensors in the process industry: A review of Bayesian methods, **Journal of Process Control**, v. 23, p.1575-1596, 2013.

LANGMUIR, I. The velocity of reactions in gases moving through heated vessels and the effect of convection and diffusion. **Journal America Chemical Society**, v. 30, p. 1742-1754, 1908.

LIMA, A. M. **Estudo termodinâmico, cinético e otimização da produção de etileno a partir de etanol em alumina e óxido misto de cério-zircônio**, Dissertação de mestrado, Uberlândia, 2010.

MAIA, J. G. S. S., DEMUNER, R. B., SECCHI, A. R. AND BISCAIA JR, E. C. Modeling and Simulation of the Process of Dehydration of Bioethanol to Ethylene. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. 33, 479-490, 2016.

MARQUES, J.J. **O Plástico “Verde” e o Mercado Brasileiro de Etanol**. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Programa de pós Graduação em Administração da Faculdade de Economia, Administração e Contabilidade, 2010.

MATACHOWSKI, L., ZIMOWSKA, M., MUCHA, D., MACHEJ, T. Ecofriendly production of ethylene by dehydration of ethanol over Ag₃PW₁₂O₄₀. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.123-124, p. 448-456, 2012.

MAYBECK, P., **Stochastic models, estimation and control**. New York: Academic Press, 1979.

MIRANDA, H. V. de; SALARDANI, L. S. F.; ALBUQUERQUE, L. P.; VIEIRA, F. T.; DUTRA, J. C. S., **Aplicação da colocação ortogonal para simulação da desidratação de etanol em reator de leito fixo**. XIX Encontro Nacional de Modelagem Computacional, João Pessoa, 2016.

MORSCHBACKER, A. Bio-Ethanol Based Ethylene, **Polymer Reviews**. v.49:2, p.79-84, 2009.

MOULIJN J.A., MAKKEE M., VAN DIEPEN A. **Chemical Process Technology**, second ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd. 2013.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, Cana-de-Açúcar. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cana-de-acucar>>. Acesso em 08/04/2016.

MORAES, E.R. **Modelagem e Simulação de Reatores Catalíticos de Leito Fixo: Avaliação de diferentes configurações para o fluido refrigerante**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2004.

NISHIDA, T., State Feedback Control Using Particle Filter, **Electronics e Communications**, v.98, p.16-25, Japan, 2015.

OHATA, S.M. **Hidrogenação de óleo de soja: modelagem da cinética em um reator de recirculação**. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, 2007.

OSMARI, A. O., **Cinética da Reação de Desidratação de Etanol em Alumina**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, 2015.

OUYANG, J., KONG, F., SU, HU, Y., SONG, Q. Catalytic conversion of bio-ethanol to ethylene over La-modified HZSM-5 catalysts in bioreactor , **Catalisys Letter**. v.132, p. 64–74, 2009.

PHUNG, T.K.; HERNÁNDEZ, L.P.; LAGAZZO, A.; BUSCA, G.; Dehydration of ethanol over zeolites, silica alumina and alumina: Lewis acidity, Brønsted acidity and confinement effects, **Applied Catalysis A: General**, v.493, p.77-89, Março de 2015.

PHUNG, T.K.; BUSCA, G.; Ethanol dehydration on silica-aluminas: Active sites and ethylene/diethyl ether selectivities, **Catalysis Communications**, v.68, p.110-115, Maio de 2015.

PITT, M.; SHEPHARD, N., Filtering via simulation: Auxiliary particle filters, **Journal of the American Association**. v. 94, no. 446, p. 590–599, 1999.

PASETTO, D.; CAMPORESE, M.; PUTTI, M., Ensemble Kalman filter versus particle filter for a physically-based coupled surface–subsurface model. **Advances in Water Resources**, v.47, p.1–13, 2012.

QIN, S.J., BADGWELL, T.A. An overview of nonlinear model predictive control applications, in: F. Allgöwer, A. Zheng, C.I. Byrnes (Eds.), *Nonlinear Model Predictive Control. Progress in Systems and Control Theory*, **Birkhäuser Basel**, Basel, v.26, pp. 369–392, 2000.

RAMESH, K., Goh, Y. L. E., GWIE, C. G. JIE, C., WHITE, T. J., BORGNA, A. Ethanol dehydration activity on hydrothermally stable LaP_xO_y catalysts synthesized using CTAB template. **J Porous Mater**, v.19, p.423–431, 2012.

RICE, R. G. and DO, D. D., **Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers**, John Wiley & Sons, Inc., 1995.

RISTIC, B.; ARULAMPALAM, S.; GORDON, N. **Beyond the Kalman Filter**. Boston: Artech House, 2004.

SALARDANI, L. S. F.; MIRANDA, H. V. de; SILVA, W. B. da; DUTRA, J. C. S., **Aplicação de filtro de partículas no processo de hidroformilação**, XIX Encontro Nacional de Modelagem Computacional, João Pessoa, 2016.

SAUCEZ, P., WOUWER, V.A., ZEGELING, P.A. Adaptive method of lines solutions for the extended fifth-order Korteweg–de Vries equation. **Journal of Computational and Applied Mathematics**. v.183, p.343–357, 2005.

SCHIESSER, W. E., **The numerical method of lines: integration of partial differential equations**. Academic Press, 1991

SCHWAAB, M., ALBERTON, A.L., FONTES, C.E., BITTENCOURT, R.C., PINTO, J.C., Hybrid Modeling of Methane Reformers. 2. Modeling of the Industrial Reactors, **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v.48, p. 9376 - 9382, 2009.

SETOR ENERGÉTICO, Plástico Verde da Braskem recebe certificação de pegada de carbono. Disponível em: <http://www.setorenergetico.com.br/empresas/plastico-verde-da-braskem-recebe-certificacao-de-pegada-de-carbono/14838/>. Acesso em 08/04/2016.

SHAO, X; HUANG, B; LEE, J.M. Constrained Bayesian state estimation – A comparative study and a new particle filter based approach. **Journal of Process Control**, v. 20, p. 143-157, 2010.

SHENG, Q; LING, K; LIB, Z; LIB; ZHAO, L. Effect of steam treatment on catalytic performance of HZSM-5 catalyst for ethanol dehydration to ethylene. **Fuel Processing Technology**, v. 110, p. 73-78, 2013.

SHENOY, A.V., PRAKASH, J., PRASAD, V., SHAH, S.L., MCAULEYC, K.B., Practical issues in the application of the particle filter for estimation of chemical processes, in: **Proceedings of the 18th World Congress of IFAC**, Milano, Italy, 2011.

SHENOY, A.V., PRAKASH, J., PRASAD, V., SHAH, S.L., MCAULEYC, K.B. Practical issues in state estimation using particle filters: Case studies with polymer reactors. **Journal of Process Control**. v.23, p.120– 131, 2013.

SILVA, W.B., **Aplicação de Filtros de Partículas para a assimilação de dados em problemas de fronteira móvel**. Tese de Doutorado, Programa de Engenharia Mecânica, COPPE, UFRJ, 2012.

SOUSA, Z. S. B.; ZOTIN, F. M. Z.; SILVA, V. T.; HENRIQUES, C. A. **Conversão de etanol em olefinas leves catalisada por peneiras moleculares de poros médios e pequenos**. In: 22º CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE CATÁLISE, 2010, Concón. *Anais...* Concón: FISOCat e SOCHIQUI, p. 1-9, 2010

STORDAL, A.S.; KARLSEN, H.A.; NAEVDAL, G.; SKAUG, H.J.; VALLÈS, B., Bridging the ensemble Kalman filter and particle filters: the adaptive Gaussian mixture filter. **Comput Geosci**. v.15, p.293–305, 2011.

SUN, J., WANG, Y., Recent Advances in Catalytic Conversion of Ethanol to Chemicals. **ACS Catal**. v.4, p.1078–1090, 2014.

TOLEDO, E.C.V., **Modelagem, Simulação e Controle de Reatores Catalíticos de Leito Fixo**, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 1999.

ÚNICA, Bioplásticos: **Acordo Dow-Mitsui consolida novo mercado para o etanol de cana**, 2011 Disponível em: <http://www.unica.com.br/noticia/33630022920331483908/bioplasticos-por-cento3A-acordo-dow-mitsui-consolida-novo-mercado-para-o-etanol-de-cana/>. Acesso em 10/04/2016.

VIANNA, F. L. V., ORLANDER, H. R. B., e DULIKRAVICH, G. S., Prediction of the Temperature field in pipelines with Bayesian filters and non-intrusive measurements, 20th **International Congress of Mechanical Engineering**, November 15-20, 2009, Gramado, RS, Brazil.

VIANNA, F. L. V., ORLANDER, H. R. B., e DULIKRAVICH, G. S., Temperature field prediction of a multilayeres composite pipeline based on the particle filter

method, **Proceedings of the 14th International Heat Transfer Conference**, IHTC-14 ,August 8-13, 2010, Washington D.C., USA.

VILLANDSEN, J.V.; STEWART, W.E. Solution de boundary value problems by orthogonal collocation method. **Chemical Engineering Science**, v.2, p.1483-1501, 1967

YU, C.; YULONG, W.; LING,T.; BIN, D.; MINGDE, Y.; ZHEN, C.; XIAOYAN, Z. Dehydration reaction od bio-ethanol to ethylene over modified SAPO catalysts. **Journal Of Industrial and Engineering Chemistry**, Abril de 2010.

ZHANG, M., YU, Y. Dehydration of Ethanol to Ethylene. **Ind. Eng. Chem. Res.** v.52, p.9505–9514, 2013

ZHAO, Z.;HUANG, B.; LIU, F. Constrained Particle Filtering Methods for State Estimation of Nonlinear Process, **AIChE Journal**, v.60, 2014.